



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií



Studium migrace modifikovaných nanočástic železa

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

Autor práce: **Ondřej Zapadlík**
Vedoucí práce: Ing. Petr Parma





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

The study of migration of modified iron nanoparticles

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials

Author: **Ondřej Zapadlík**
Supervisor: Ing. Petr Parma



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ondřej Zapadlík**
Osobní číslo: **M13000280**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Studium migrace modifikovaných nanočástic železa**
Zadávací katedra: **Ústav nových technologií a aplikované informatiky**


Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracování rešerše
2. Seznámení se s problematikou transportních procesů
3. Seznámení se s metodikou experimentů
4. Samostatné provedení a vyhodnocení experimentů.

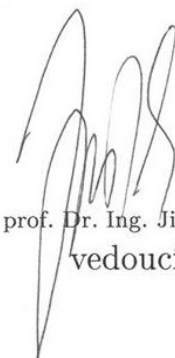
Rozsah grafických prací: dle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

- [1] Hokr, Milan. "Transportní procesy." Učební text, Technická univerzita v Liberci
[2] Nosek, Jaroslav, et al. "Laboratorní porovnání migračních schopností různě modifikovaných nanoželez"
[3] Nosek, J., M. Černík, and L. Cádrová. "Technologie podpory migrace železných nanočástic horninovým prostředím pomocí elektrického proudu" (2013).
[4] Černík, Miroslav. Chemicky podporované in situ sanační technologie. Vydavatelství VŠCHT, 2010.
[5] Nosek, J., M. Černík. "Laboratorní výzkum a modelování transportních vlastností nanoželeza" Tribun EU s.r.o., 2011

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Parma**
Ústav nových technologií a aplikované informatiky
Datum zadání bakalářské práce: **20. října 2015**
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2016**


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




prof. Dr. Ing. Jiří Maryška, CSc.
vedoucí ústavu

V Liberci dne 20. října 2015

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

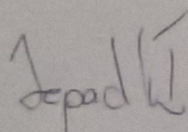
Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 16.5.2016

Podpis:



Poděkování:

Rád bych poděkoval svému vedoucímu ing. Petru Parmovi za užitečné rady při vypracovávání této bakalářské práce a pomoc při realizaci experimentů v laboratoři. Dále bych chtěl poděkovat své rodině a přítelkyni za podporu během studia.

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na sledování migračních vlastností nanočástic železa. Problematika transportních procesů je aproximována na 1-D a je studována pomocí kolonových experimentů ve vertikální poloze se směrem migrace proti gravitaci. Detekce nulmocného železa je realizována pomocí přístroje, který je tvořen LC obvodem a snímá na základě vztahu indukčnosti a susceptibility prostředí. Výstupem měření jsou soubory hodnot frekvencí závislé na pozici měřící hlavičky. Získaná data jsou dále matematicky zpracována a graficky vyhodnocena. Pomocí experimentální aparatury byla porovnána migrace v závislosti na změnách vybraných parametrů experimentů (průtok, koncentrace nanočástic, typ nanoželeza). Nanoželezo bylo dále modifikováno povrchově aktivními látkami, jako jsou například TTAB, SDS, CMC, Ethylenglykol a Triton, a byl porovnán jejich vliv na migrační schopnosti nanoželeza.

Klíčová slova:

Migrace nanoželeza, povrchové modifikátory, kolonové experimenty, sanační procesy.

Abstract

The bachelor thesis is focused on a monitoring migration properties of zero valent iron nanoparticles (nZVI). The issues of transport processes are approximated to 1-Dimension and are studied using column experiments in vertical position with the migration direction against the direction of gravity. The nZVI in the column is detected by device, which is created by the LC circuit and measure on the basis of the relation between inductance and susceptibility of the environment. The output files are the values of frequency related to the position of measuring device. The obtained data are mathematically and graphically processed and evaluated. Using the experimental apparatus was compared the migration depending on changes of chosen parameters of experiments (flow rate, concentration and type of iron nanoparticles). Besides the nZVI was further modified by various surfactants, such as TTAB, SDS, CMC, Ethylenglykol and Triton, and its effect were compared on the migration ability of nZVI.

Keywords:

Migration of zero valent nanoiron, surfactants, column experiments, remediation processes.

Obsah

ÚVOD.....	14
1. Teoretická část.....	15
1.2 Aplikace nZVI.....	15
1.3 Použité typy suspenzí nZVI	16
1.4 Výroba nZVI	17
1.5 Charakterizace nZVI.....	17
1.6 Faktory ovlivňující migraci nZVI	18
1.7 Schopnost redukce nZVI	19
1.8 Zeta potenciál a agregace.....	21
1.9 Povrchově aktivní látky	22
1.10 Transportní rovnice a její řešení	22
1.11 Metody výzkumu migrace nZVI	24
1.12 Kaskádový experiment.....	25
1.13 Magnetizace.....	26
2. Praktická část	27
2.1 Popis experimentu.....	27
2.2 Kalibrace.....	30
2.3 Průběh migrace nZVI.....	32
2.4 Vliv měření	36
2.5 Vliv rychlosti průtoku	37
2.6 Porovnání koncentrací nZVI v suspenzi.....	38
2.7 Použití povrchových modifikátorů.....	39
2.8 Typy použitých suspenzí.....	41
3. Závěr.....	46

Literatura:.....	47
Přílohy:	50

Seznam grafů:

Graf 1: Grafické znázornění síťového experimentu zeminy VEGAS, který byl proveden na pracovišti VEGAS. Celková hmotnost použité zeminy pro tento experiment činí 1032,96 g.	27
Graf 2: Vzorový signál vzniklý proměřením železného tělíska (experiment 14/11/05)	31
Graf 3: Kalibrace pomocí sádrových odlitků s odlišnou koncentrací železa (experiment 16/04/15(18)).....	31
Graf 4: Ukázkový výstup dat (experiment 16/02/25)	33
Graf 5: Vzorový graf upravených dat (experiment 16/01/29).....	33
Graf 6: Znázornění saturace železa (experiment 16/02/25) v souřadnicích kolony 100 mm.....	34
Graf 7: Demonstrace rozšiřování zóny zasáklé železem (experimenty 16/01/29 a 16/02/01).....	34
Graf 8: Typ vývoje tlaku během měření (experiment 16/02/17)	35
Graf 9: Výsledky dvou měření při stejných podmínkách (experiment 16/01/29 a 16/02/01).....	36
Graf 10: Znázornění vlivu magnetického pole cívky na schopnost migrace (experiment 16/02/25 a 16/02/26)	37
Graf 11: Porovnání vlivu velikosti průtoku na schopnost migrace částic (experiment 15/05/25 a 15/10/26)	38
Graf 12: Porovnání vlivu koncentrace na migraci částic (experimenty 16/01/13 a 16/01/20).....	39
Graf 13: Průběh migrace s použitím a bez použití povrchového modifikátoru TTAB (experiment 16/02/15 a 16/02/01)	40
Graf 14: Porovnání schopnosti migrace jednotlivých povrchových modifikátorů v zemině VEGAS (experimenty 16/03/14, 16/02/15, 16/02/17, 16/02/18)	40
Graf 15: Porovnání schopnosti migrace jednotlivých povrchových modifikátorů v křemičitém písku (experimenty 16/03/10, 16/05/04 a 16/05/05).	41

Graf 16: Porovnání dvou typů suspenzí (experiment 16/04/19 a 16/04/21) ..	42
Graf 17: Rozdělení fází u grafu (experiment 16/04/20 a 16/04/26)	42
Graf 18: Eluce suspenze typu NA64 (experiment 16/04/21)	43
Graf 19: Porovnání schopnosti migrace sulfidicky modifikovaných nanočástic železa (experimenty 16/04/11, 16/04/12, 16/04/13 a 16/04/14)	43

Seznam symbolů:

M	magnetizace
D	difúzní konstanta
V	objem
c	látková koncentrace
n	porozita
t	čas
H	intenzita magnetického pole
B	magnetická indukce
θ	porozita horninové matrice
D_e	efektivní difuzní koeficient koloidních
D_b	koeficient Brownovské difúze
τ^*	nerovnost (tortuosita) horninové matrice.
μ_0	permeabilita vakua

Seznam zkratk:

nZVI	nulmocné nanočástice železa (nano zero valent iron)
TTAB	tetradecyl trimethyl amonium bromid
SDS	dodecyl sulfát sodný
REV	reprezentativní elementární objem
PAL	povrchové aktivní látka

ÚVOD

S rostoucím objemem uplatnění nanotechnologií ve světě a s poklesem ceny nanomateriálů roste i využití nanoželeza při sanaci kontaminovaných lokalit. Pro optimalizaci sanačního zásaku je nutno mít informaci o dosahu aplikace v okolí aplikačního vrtu, tedy o migračních schopnostech nanočástic v daném prostředí. Snahou výrobců nanoželeza je vyvinout produkt, vykazující vysokou migrační schopnost a přiměřenou reaktivitu.

Tato práce je zaměřena na studium schopnosti migrace nanočástic železa. Obsahuje výsledky porovnání experimentů při použití nanoželeza s různými parametry a při různých podmínkách migrace.

Experimenty byly provedeny ve dvou zcela rozdílných materiálech náplně kolon – praném křemenném písku o zrnitosti 0,6 – 1,2 mm a zemině z reálné kontaminované lokality jako zástupce polydisperzního materiálu.

Text bakalářská práce je rozdělen na teoretickou a praktickou část, každá z částí je členěna do kapitol. Odkazy v textu na obrázky a grafy v přílohách jsou označeny číslem (resp. písmenem p a číslem v případě příloh - např. graf p. 1). V popisech grafů jsou uvedeny označení experimentů. Jednotlivé podmínky experimentů s příslušným označením jsou uvedeny v tabulce č. 2 na konci praktické části.

Experimenty byly realizovány v rámci řešení výzkumného projektu NanoRem („Taking Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment“), jehož partnerem je Technická Univerzita v Liberci. Tento projekt je financovaný z evropského unie sedmého rámce programu (FP7/2007-2013) pod grantovou dohodou č. 309517 (<http://nanorem.eu/>).

1. Teoretická část

Nulmocné nanočástice železa (nZVI) hrají velkou roli v oblastech sanačních technologií [1], [2]. Důvodem je jejich cenová dostupnost, schopnost migrace, účinnost a fakt, že výsledným produktem reakcí bývají oxidy železa, které jsou šetrné k životnímu prostředí. Vysoká účinnost je následkem jejich velkého reakčního povrchu.

Speciální vlastnosti nanoželeza jsou důvodem nárůstu studií aplikací v oblastech ekologického inženýrství. Článek [1] obsahuje shrnutí výsledků výzkumu syntézy, vlastností a environmentální aplikace nanočástic materiálů na bázi železa.

Nevýhodou používajících se druhů nanočástic železa je jejich poměrně rychlá oxidace ve vodném roztoku, ke které dochází již při skladování a při přípravě pro aplikaci. Zoxidované částice mají větší tendenci ke shlukování. Vzniklé konglomeráty můžeme rozrušit pomocí ultrazvuku nebo například pomocí speciálního míchacího zařízení nazývané dispergátor.

Cílem mnoha studií je podpořit migrační vlastnosti nanoželeza. Snažíme se dosáhnout toho, aby aplikovaná suspenze nanoželeza migrovala co nejdále od místa aplikace (vrtu). Primárně toho docílujeme použitím povrchových modifikátorů. Dalším mechanismem, jak vylepšit migrační vlastnosti, je ovlivnění vnějšího prostředí, například elektrickým polem [3].

1.2 Aplikace nZVI

Formou vodné suspenze se provádí *in-situ* sanace horninového prostředí, to znamená, že přímo na kontaminované lokalitě se provede sada vrtů a injektuje se suspenze [4], [5]. Ekologická šetrnost spočívá v tom, že injektáž nanoželeza je prováděna pomocí malých vrtů a není zapotřebí žádné rozsáhlejší zásahy. Tato metoda je ekologicky šetrnější v porovnání s metodami založenými na principu čerpání vody s následným čištěním *ex-situ* či odsávání půdního vzduchu (venting) [6].

Metody *ex-situ* jsou výhodné v případě vysokých koncentrací kontaminantů v podzemní vodě. Při dodržení dobré ekonomické bilance však nejsou často schopny dosáhnout sanačních limitů. Z ekonomického hlediska je tedy optimální jejich kombinace s dalšími (*in-situ*) metodami, jako jsou metody chemické, biologické a kombinované.

Vhodnou kombinací parametrů železa, chemické modifikace a způsobu injektáže lze docílit zvětšení ošetřené oblasti v okolí injektážního vrtu. Tímto způsobem můžeme vysoce zvýšit efektivnost této metody a snížit cenu aplikace.

Převážná část kontaminovaných zón vzniká v průmyslových areálech (např. Lovosice), kde vlivem nedostatečného zabezpečení během manipulace a skladování nebezpečných látek pro životní prostředí dojde k úniku chemikálií do okolí [7].

1.3 Použité typy suspenzí nZVI

Vlastnosti a velikost nanoželeza jsou dány metodou jejich výroby. V experimentech provedených v této práci je převážně používáno nanoželezo typu Nanofer STAR od české firmy Nanoiron.

Základním typem nanoželeza jsou nanočástice železa bez jakékoli úpravy. Tento produkt obsahuje ve více než 90 % nanočástic nulmocného železa. Oxidy železa se zde vyskytují jako vedlejší produkty oxidace produktu. Čisté nemodifikované nanoželezo je pyroforické a lze jej přepravovat a skladovat buď ve formě prášku (Nanofer 25P firmy Nanoiron) pod ochrannou atmosférou inertního plynu nebo ve formě vodné suspenze o koncentraci cca 20 % hmotnostních.

V některých případech jsou částice v suspenzi povrchově modifikovány pomocí vhodné povrchově aktivní látky omezující agregaci nanočástic v roztoku (Nanofer 25S firmy Nanoiron).

Další možností spojující výhody prášku i suspenze jsou nanočástice železa s řízeně vyrobenou tenkou oxidovanou slupkou na povrchu. Tento produkt lze přepravovat a skladovat v suchém stavu v kontaktu se vzduchem. Před aplikací je ale vhodné nechat jej minimálně 24 hodin aktivovat ve styku s vodou (Nanofer STAR firmy Nanoiron).

Pro srovnání migračních vlastností byly provedeny i experimenty s nanočásticemi připravenými přímým mletím v inertním prostředí (monoethylenglykol).

1.4 Výroba nZVI

Nanočástice železa lze vyrábět odpařením svazkem elektronů s následnou kondenzací [8]. Zejména je však používána metoda vysokoteplotní redukce oxidických prekurzorů ve vodíkové atmosféře.

Další metodou je například vytvoření velkých částic jednoduchými a nenáročnými chemickými reakcemi a poté způsobem mletí rozdrtit částice až na velikost nanočástic [9]. Ukazuje se, že příprava nanočástic tímto způsobem by do budoucna mohla vést ke zlevnění výroby a tím otevřít cestu pro další aplikace.

V laboratorním měřítku lze nanoželezo připravit chemickou redukcí železitých nebo železnatých solí velmi silným redukčním činidlem, např. NaBH_4 [10].

1.5 Charakterizace nZVI

Charakterizací nanoželeza lze zjistit mnoho důležitých parametrů, jako jsou například skutečná velikost nanočástic a jejich agregátů, dále jejich povrch, zeta potenciál, podíl nulmocného železa a jeho oxidů a také proměnlivost vlastností v čase.

Mezi metody, které se používají pro charakterizaci, patří rentgenová difrakce, elektronová mikroskopie, laserová difrakce, Mössbauerova spektroskopie, ale také jednoduché laboratorní metody, jako jsou titrace a sedimentační křivky [11].

Pro zjištění měrného povrchu částic se používá metoda sorpce BET. Autoři této metody jsou Brauner, Emmet a Teller. Při vytvoření molekulární monovrstvy lze podle BET teorie vypočítat měrný povrch ze znalosti plochy, kterou zaujímá jedna molekula, a z počtu adsorbovaných molekul [12].

1.6 Faktory ovlivňující migraci nZVI

Velikost částic je pro nanočástice jedna z jejich hlavních charakteristik [21]. Velikost částic použitých typů železa lze měřit například na přístroji Zetasizer firmy Malvern. Měření je založeno na principu dynamického rozptylu světla. Měřicí rozsah je od jednoho nanometru do jednoho mikrometru. Pro vodné prostředí studie [13] ukazuje, že optimální velikost železné nanočástice z pohledu migrace je kolem 100 nm. Velikost částic se během experimentu nemění, dochází však ke shlukování [14].

Při aplikaci suspenze dochází k transportním dějům ve všech třech směrech. Hnací silou transportu je tok kapaliny, v našem případě vody, ve které jsou částice suspendovány.

Migrace částic je ovlivněna určitými mechanismy. Mezi hlavní mechanismy patří konvenční pohyb částic ve směru proudu vody, gravitační vliv, difúze a Brownův pohyb [15].

Gravitační pohyb má za následek sedimentaci a uplatňuje se pro částice s velikostí větší než jeden mikrometr. Rychlost sedimentace je závislá na tvaru a velikosti částic a také na stupni agregace. Částičky však mohou být nadnášeny vodíkem, který vzniká reakcí železa s vodou a který je zachycen na povrchu těchto částic. Tímto způsobem pak dochází k migraci proti směru sedimentace.

Brownův pohyb je náhodný pohyb mikroskopických částic v kapalném nebo plynném stavu. Částice se vlivem kinetické energie neustále srážejí, přičemž síla a směr těchto srážek jsou náhodné. Tento jev je úměrný teplotě systému. Brownův pohyb způsobuje, že některé neagregované dostatečně malé částice nesedimentují [16].

Další silou ovlivňující migraci je difúze. Difúze je děj, při kterém jsou částice samovolně rozptylovány v prostředí, tímto rozptylováním se snaží vyrovnat svou koncentraci ve všech částech prostoru. Termodynamický systém vždy zvyšuje svoji entropii, neboli míru neuspořádanosti svého systému, čímž snižuje svoji celkovou vnitřní energii. Difúzní pohyb je uplatňován pro částice menší než desetiny mikrometrů, způsobuje, že se částice pohybují do všech směrů. Velikost difúze je ale oproti ostatním mechanismům transportu malá, takže ji můžeme zanedbat.

Brownův a gravitační pohyb lze při určitých velikostech částic víceméně zanedbat. Experimenty prováděné v rámci této bakalářské práce zanedbávají tyto vedlejší děje, které jsou studovány v jiných pracích [16], [17] a zaměřují se na studium transportních procesů pouze pro jeden rozměr.

1.7 Schopnost redukce nZVI

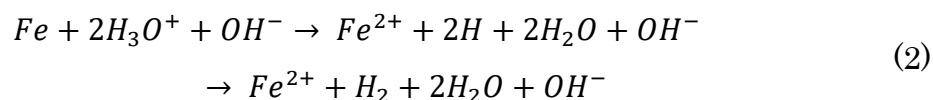
Hlavním důvodem používání železa je jeho schopnost redukce, která je nezbytná za účelem čištění podzemních vod od mnoha různých kontaminantů, jako jsou například chlorované organické sloučeniny, nitrobenzeny, kovové ionty [18], polokovy jako je arsen (III) [19] a další [13], [20]–[23].

Železo reaguje s vodou. Mechanismus reakce můžeme popsat pomocí rovnic uvedených níže.

Nejdříve dochází k autoprotolýze vody podle této rovnice:

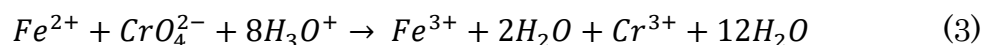


Železo následně reaguje s hydroxoniovými ionty:



Při této reakci dochází k uvolnění železnatých iontů do roztoku a vzniku atomárního vodíku. Atomární vodík může dále reagovat s přítomnými látkami, z velké části však opouští systém ve formě molekul H_2 . Tyto děje mají za následek výrazné zvýšení pH a pokles hodnot oxidačně redukčního potenciálu až do dosažení rovnováhy [22].

Železnaté ionty vznikající v systému mohou dále redukovat další ionty. Při styku s kontaminantem (např. chromanovými ionty) dochází k jejich oxidaci až na ionty železité podle rovnice:



V tabulce č. 1 jsou uvedeny hodnoty standardních redukčních potenciálů pro jednotlivé oxidační přechody železa. Z těchto hodnot lze říct, s jakou snahou se železo redukuje.

Fe/Fe ²⁺	-440 mV
Fe/Fe ³⁺	-36 mV
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	-770 mV

Tabulka 1: Hodnoty standartního redukčního potenciálu

Výsledky studie [21] ukazují, že můžeme například částečně dechlorovat polychlorované bifenyly. Poskytuje náhled do vztahů mezi strukturou a aktivitou mezi izomery polychlorovaných bifenyly a srovnává reaktivitu nanočástic nulmocného železa a mikročástic paladizovaného železa.

V článku [24] popisují výsledky práce, kde neinvazivně a nedestruktivně zobrazují pomocí magnetické rezonance superparamagnetické nanočástice železných oxidů. Schopnost migrace těchto částic je experimentálně měřena v kolonách naplněných křemenným pískem jako pevnou fází. Výsledky ukazují, že povrchová funkcionalizace a výsledný zeta potenciál má razantní vliv na migraci, kdežto velikost částic má vliv malý.

1.8 Zeta potenciál a agregace

Celkový náboj na povrchu částic ovlivňuje distribuci iontů v přilehlé oblasti, to má za následek přítomnost opačných iontů na povrchu. Říkáme, že se kolem částice tvoří elektrická dvojvrstva. Tuto oblast rozdělujeme na dvě části. Vnitřní oblast se nazývá Sternova vrstva, kde jsou ionty silně vázané, a vnější oblast se nazývá difúzní oblast, kde jsou ionty méně vázané. Uvnitř difúzní vrstvy existuje teoretická hranice, která se nazývá rovina skluzu. V této rovině se ionty při pohybu částice pohybují s ní a ionty za hranicí roviny nikoliv. Potenciál, který existuje na této hranici, se nazývá potenciál zeta. Velikost potenciálu zeta má vliv na shlukování částic. Jsou-li u všech částic vysoké hodnoty tohoto potenciálu, ať už kladné, či záporné (vždy však se stejným znamínkem), dochází ke vzájemnému odpuzování částic. [7], [25].

Při agregaci může dojít k tvorbě velkých konglomerátů nebo sítí, které pak mohou ucpat volné póry a zamezit tak dalšímu transportu. Na míře agregace se podílí celá řada vlivů horninového prostředí: rychlost proudění, koeficient filtrace, porozita horniny, pH, sorpce, oxidačně-redukční potenciál, provzdušnění horniny atd. Mezi hlavní vlivy patří iontová síla disperzního prostředí a velikost potenciálu zeta. Míru agregace můžeme ovlivnit pomocí vhodného povrchového modifikátoru [14]. Zvýšením iontové síly se ztenčuje ochranný obal modifikovaných částic a dochází k nárůstu zeta potenciálu, který má za následek větší pravděpodobnost srážek a tedy shlukování [26] (v uváděné práci to byli částice RNIP tvořené jádrem z alfa nulmocného železa a obalu tvořeného z nekompaktní vrstvou nanočástic magnetitu).

Protože mají částice velký měrný povrch, je jejich povrchová energie a tendence k agregaci vysoká. Rychlost tvorby agregátů roste se zvyšující se koncentrací nanočástic [27]. Z této vlastnosti nanoželeza plyne, že při aplikaci je vhodnější injektovat suspenzi s menší koncentrací nanoželeza po delší dobu, aby docházelo co k nejmenší agregaci (viz experimentální část).

1.9 Povrchově aktivní látky

Povrchovou modifikací nanočástic železa za použití kationaktivních tenzidů, například TTAB (tetradecyl trimethyl amonium bromid), dodáme nanočásticím povrchový kladný náboj. Povrchový náboj zrn kolektoru je při $\text{pH} > 7$ záporný, při aplikaci kationaktivních tenzidů získají i tato zrna kolektoru kladný náboj a tím dojde k jejich vzájemnému odpuzování. Tímto způsobem potlačíme usazování nanočástic na zrnech a zlepšíme jejich migrační schopnosti [28], [29]. Podobný vliv lze očekávat i při použití anionaktivních tenzidů například SDS (dodecyl síran sodný). Vliv na migraci částic při použití povrchových modifikátorů je zkoumán dále v experimentální části této bakalářské práce.

1.10 Transportní rovnice a její řešení

Porézním (pórovým) prostředím nazýváme strukturu složenou ze zrn nebo vláken pevné látky, mezi nimiž je volný prostor. Pro popis dějů se toto porézní prostředí uvažuje jako spojité. Zavádí se pojem reprezentativního elementárního objemu REV, což je objem dostatečně velký na to, aby pokryl mikroskopickou nehomogenitu a zároveň dostatečně malý vzhledem k rozměru zkoumané oblasti.

Obecně je tedy každá veličina v určitém bodě prostoru definována vztahem:

$$\alpha = \frac{1}{V} \int_V \alpha^{mic} dV \quad (4)$$

Kde V je objem REV se středem v uvažovaném bodě a α^{mic} je hodnota příslušné veličiny na mikroskopické úrovni. Podle typu veličiny se do objemu zahrnuje buď jen volný prostor mezi pevnou maticí (póry) nebo jen pevná matrice případně celý objem prostředí. Rychlost proudění tedy vyjadřujeme dvěma způsoby: průměrná rychlost v pórech a Darcyovská rychlost (hustota toku). Přenos látky vlivem pohybu celého roztoku nazýváme advekce (konvekce). Dále je definována porozita – poměr objemu póru vzhledem k celému objemu materiálu [27]. Porozita je závislá na tvaru a velikosti zrn kolektoru. U monodisperzních kulových zrn není celková porozita závislá na velikosti zrn. Velikost pórů však na velikosti zrn závisí.

$$n = \frac{\text{objem pórů v REV}}{\text{objem REV}} \quad (6)$$

Obecný tvar konvekčně-difúzní rovnice pro trojrozměrnou oblast, kde neuvažujeme průběh žádné chemické reakce ani jiné zdroje/stoky, lze napsat takto:

$$\frac{\delta c}{\delta t} + \nabla * v * c - \Delta * D * c = 0, \quad (7)$$

kde c je koncentrace látky ve zvoleném objemu, Δ je Laplaceův operátor ($\frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$), ∇ je gradient ($\frac{\delta}{\delta x} + \frac{\delta}{\delta y} + \frac{\delta}{\delta z}$), v je rychlost ustáleného proudění kapaliny a D je konstantní difúzní koeficient. První člen $\frac{\delta c}{\delta t}$ charakterizuje změnu koncentrace v čase v daném objemu. Druhý člen ($\nabla * v * c$) charakterizuje konvekci a třetí člen ($\Delta * D * c$) difúzi.

Pro náš případ můžeme tuto rovnici přepsat pro jednorozměrnou oblast.

$$\frac{\delta c}{\delta t} + v * \frac{\delta c}{\delta x} - D * \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} = 0 \quad (8)$$

Zpravidla se rovnice řeší pomocí numerických metod, lze ji řešit ale i analyticky. U numerických metod vzniká chyba při vytvoření modelu, který zanedbává některé skutečnosti. S vyšší přesností metod se řešení výrazně komplikuje a bývá mnohdy velmi náročné.

Analytickému řešení komplexní transportní rovnice se věnuje práce [24]. Navržená rovnice řeší případ transportu koloidů v jedné ose mezi dvěma paralelními horninovými deskami s puklinami. Tok suspenze je ustálený a jednorozměrný, přičemž koloidní částice se nevratně usazují na puklinovém povrchu. Při těchto určitých podmínkách je odvozena ze zákona zachování hmoty tato rovnice:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{2}{b} \frac{\partial c^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - U \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{2\theta D_e}{b} \frac{\partial c_m}{\partial z} \bigg|_{z=\frac{b}{2}} \quad (9)$$

Kde z je osa kolmá na směr proudění, c je koncentrace koloidních částic (funkce času a souřadnice x), θ je porozita horninové matrice, D_e je efektivní difuzní koeficient koloidních částic definovaný jako:

$$D_e = \frac{D_b}{\tau^*} \quad (10)$$

D_b je koeficient Brownovské difúze a τ^* je nerovnost (tortuosita) horninové matrice.

1.11 Metody výzkumu migrace nZVI

Častý způsob, jak studovat migraci nanoželeza, je realizování kolonových experimentů. Tyto experimenty jsou provedeny tak, aby simulovali migraci částic pouze v jednom směru (1D). Dále je můžeme dělit na vymývací a průrazové.

U vymývacích migračních testů je kolona naplněna homogenní směsí zeminy a nanoželeza. Na vstup je přivedena odkysličená voda a obsah železa je sledován ve výstupní vodě z kolony. Po ukončení experimentu se kolona zmrazí, rozřeže a jednotlivé úseky jsou podrobeny chemické analýze na obsah železa.

U průrazových migračních testů je kolona naplněna pouze homogenní směsí zeminy a suspenze železa je přiváděna na vstup do kolony. Průběh migrace je sledován vizuálně pomocí fotografického záznamu a opět se měří koncentrace železa ve vodě na výstupu. Části kolony se poté také mohou podrobit chemické analýze buď fotometricky s 1,10 – fenantrolinem nebo metodami atomové absorpce AAS či emise ICP/OES [7].

Nevýhoda těchto metod spočívá v tom, že analýzou získáme množství celkového železa, ale nezískáme informace o časovém vývoji vedoucímu k výslednému stavu.

Kanel ve své práci [32] vytvořil 2D experimentální model migrace. Místo válcové kolony byla v tomto případě použita obdélníková nádoba s minimální tloušťkou. Průběh experimentu přitom zaznamenával pomocí fotoaparátu.

1.12 Kaskádový experiment

2D problematiku lze realizovat v dostatečném přiblížení pomocí kaskádové kolony. Kaskádový experiment simuluje migraci probíhající v jedné rovině kolmé na aplikační vrt. Velikost průtoku je závislá na vzdálenosti od vrtu vztahem $1/r$. Kaskádová kolona je ve vertikální pozici a je rozdělena na několik segmentů o různých délkách a o různých velikostech průtoku. Změna průtoku je realizována odčerpáváním suspenze vždy na začátku segmentu kromě prvního segmentu.

1.13 Magnetizace

Magnetizace je vektorová fyzikální veličina, kterou značíme obvykle M . Tato veličina charakterizuje magnetické vlastnosti látkového prostředí, vystaveného vnějšímu magnetickému poli. Magnetizace představuje objemovou hustotu magnetického dipólového momentu v prostředí.

Magnetizace je definována v soustavě SI pomocí makroskopických veličin magnetického pole - magnetické indukce B a intenzity magnetického pole H vztahem:

$$M = \frac{1}{\mu_0} * B - H, \quad (11)$$

kde μ_0 je permeabilita vakua. Jednotkou této veličiny v soustavě SI je ampér na metr.

Částice nulmocného železa stejně jako některé jeho oxidy (Magnetit) mají velké magnetické vlastnosti. Jejich saturační magnetizace roste s koncentrací. Saturační magnetizace je maximální hodnota magnetického momentu pro materiál. [27], [33].

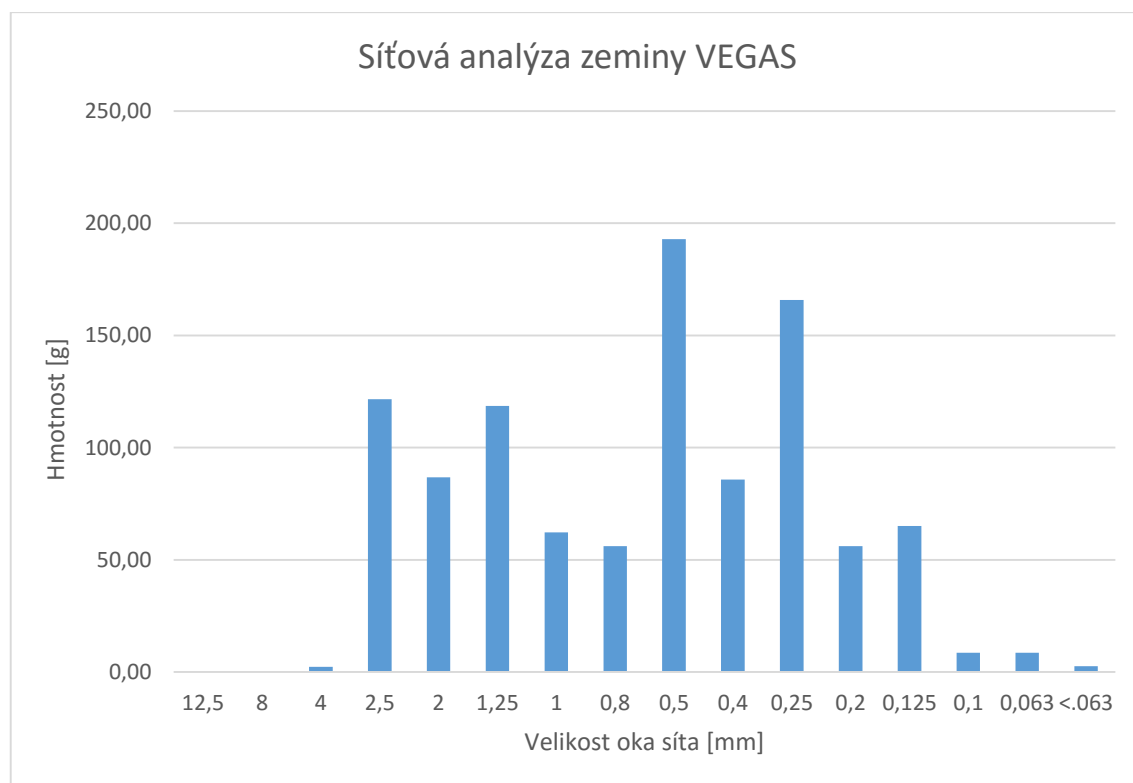
Železo se dále od materiálů tvořících náplň kolony liší hodnotou magnetické susceptibility o více než tři řády. Tato vlastnost je tedy velmi vhodná pro detekci přítomnosti železa uvnitř kolony.

Proto byla tato vlastnost zvolena při konstrukci zařízení k nepřímé detekci železa v koloně. Toto zařízení bylo použito při realizaci experimentů.

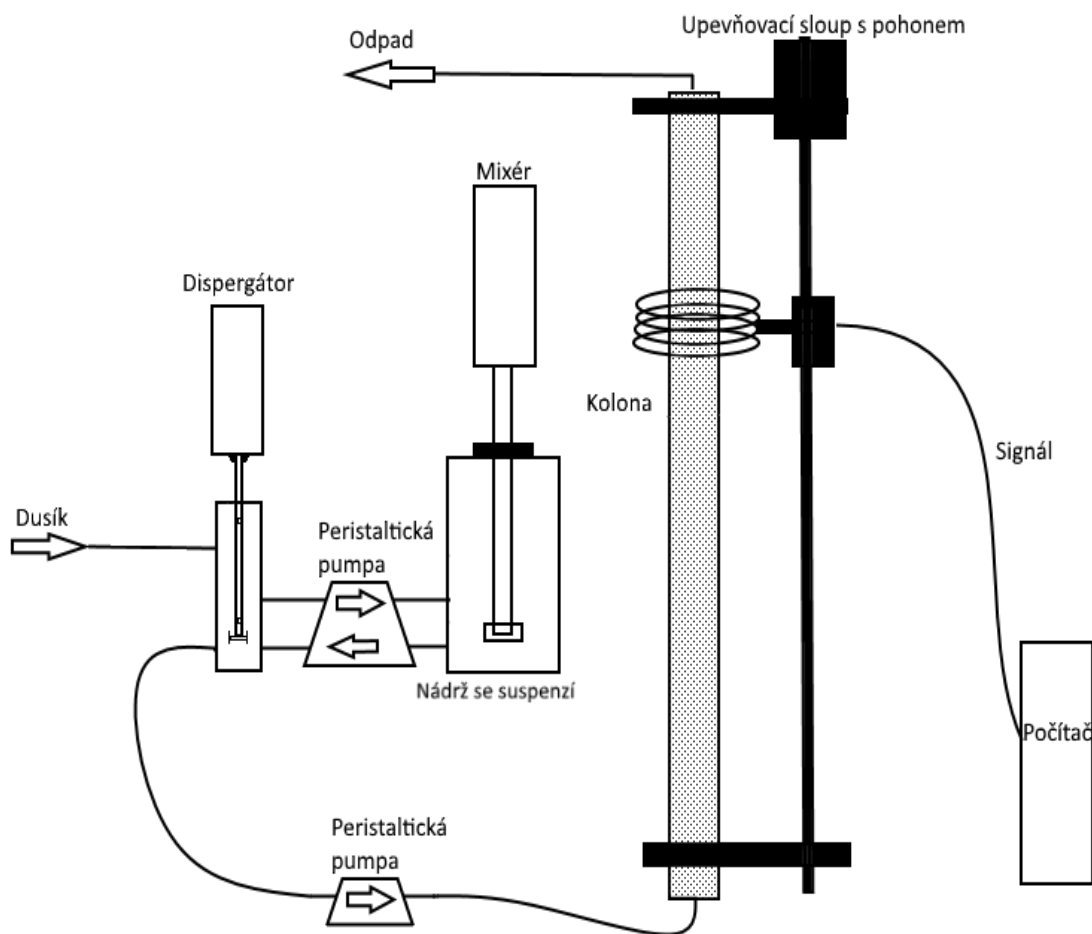
2. Praktická část

2.1 Popis experimentu

Migrace byla v průběhu této práce studována v kolonách vyrobených z plexiskla naplněných porézním materiálem. Délka kolony je 200 cm, vnitřním průměr 20 mm a vnější průměr 30 mm. Nákres aparatury můžeme vidět na obr. 1. Jako náplň kolony je používán monodisperzní materiál praný křemenný písek o zrnitosti 0,6 – 1,2 mm (dále jen křemenný písek) a polydisperzní materiál zemina z pracoviště VEGAS univerzity Stuttgart (dále v textu uváděná jako zemina VEGAS), která nám simuluje reálné prostředí. Byly provedeny síťové experimenty na pracovišti VEGAS. Z výsledků (viz graf 1) lze vidět poměry jednotlivých frakcí zeminy. Pracoviště VEGAS univerzity Stuttgart je také partnerem projektu NanoRem.



Graf 1: Grafické znázornění síťového experimentu zeminy VEGAS, který byl proveden na pracovišti VEGAS. Celková hmotnost použité zeminy pro tento experiment činí 1032,96 g.



Obrázek 1: Náskres aparatury a její popis

Standardně používaný postup plnění kolon pískem je vsypání suchého písku do vodního sloupce v koloně. Tento postup se neosvědčil v případě výrazně polydisperzního materiálu, jakým je písčitá zemina VEGAS. Při plnění kolon standardním postupem docházelo k výrazné frakcionalizaci lože kolony a následnému vzniku pásů o odlišné koncentraci železa (viz graf p. 2).

Aby nedošlo ke frakcionalizaci materiálu, byl vyvinut nový postup. Kolona je plněna pískem za sucha. Plnění musí probíhat bez přerušení pomocí násypky o vhodném průměru. Po naplnění je lože vibračně zhutněno na cca 95 % původního objemu.

Před naplněním je do vstupního nástavce nasypána sůl a hrubá frakce písku, aby nedošlo k ucpání vstupního otvoru jemným pískem (viz obr p. 1). Výsledek

měření není ovlivněn solí, ta je při promývání vodou rozpuštěna, její koncentrace je zanedbatelná.

Kolona je nejdříve naplněna suchým křemenným pískem a dále připevněna do stojanu ve vertikální poloze. Poté se nechá celá kolona „promýt“ oxidem uhličitým po dobu 10 minut. Následně je na vstup kolony přivedena voda. Přiváděná voda vytěsni část plynu pryč z kolony do odpadní nádrže a zbytek rozpustí.

V průběhu řešení této bakalářské práce byl dokončen vývoj zařízení pro detekci železa. Měření je prováděno za pomoci softwaru ZVFE, který ovládá pohon, průběh celého experimentu a současné snímá a ukládá naměřená data. Měřicí přístroj je tvořený LC obvodem, tedy cívkou a kondenzátorem. Přístroj snímá postupně po celé délce kolony relativní frekvenci, která úzce souvisí s množstvím železa v určitém místě. Citlivost této metody měření je velice vysoká. Jednotlivé úseky jsou měřeny v intervalu jedné sekundy. Poté je cívka přesunuta pomocí pohonu o deset milimetrů (nebo jinou nastavitelnou hodnotu) dále.

Pro měření přístroj používá magnetické pole. Velikost magnetického pole volíme malou, aby nedošlo k magnetizaci nanočástic a tedy ke zvýšení jejich agregace. Využíváme vztah indukčnosti cívky na susceptibilitě prostředí, v němž se cívka nachází.

Na vstupu a výstupu kolony můžeme snímat další parametry, jako je například tlak, pH, konduktivita atd. V rámci této BP snímáme pouze tlak, jehož průběh je dále rozebírán.

Před a během promývání vodou je spuštěno měření, kterým opakovaně zaznamenáváme pozadí. Tímto zjistíme, jestli je kolona řádně vyčištěna a máme možnost odečíst vlivy prostředí od celkového měření. Měření neprobíhá v tepelně izolovaném prostředí. Vlivem nestálosti tepelného driftu může dojít k drobným nepřesnostem. Ovlivnění signálu teplotou je minimalizováno izolačním materiálem omotaným kolem cívky v měřicím přístroji.

Takto jsme si připravili kolonu a můžeme spustit peristaltická čerpadla, která přivádí připravenou suspenzi železa na vstup kolony, o námi nastavených průtocích.

Bylo zjištěno, že nejlepší způsob, jak připravit suspenzi (Nanofer STAR či jiné suché nZVI) pro aplikaci, je rozmixovat dispergátorem vodu s železem o námi požadované koncentraci 2-3 dny před experimentem a dále rozmixovat suspenzi těsně před použitím. Zásobní suspenze nanoželeza je promíchávána mechanickým míchadlem, který ji udržuje ve vznosu. Odčerpaná suspenze ze zásobní nádrže je dodatečně rozdispergovávána, aby přiváděné částice do vstupu kolony byly co nejmenší a nedošlo k ucpání pórů nebo vstupního kanálku. Část čerstvé dispergované suspenze je přiváděna na patu kolony a část je vracena zpět do zásobní nádoby. Jedno měření kolony probíhá po dobu deseti minut, interval měření je nastaven v programu.

Je-li suspenze dostatečně reaktivní a není-li suspenze ochráněna před přístupem vzduchu (např. pomocí dusíku), oxiduje se nZVI na trojmocné železo, to se projeví žlutým zabarvením roztoku (viz obr p. 2a, 2b).

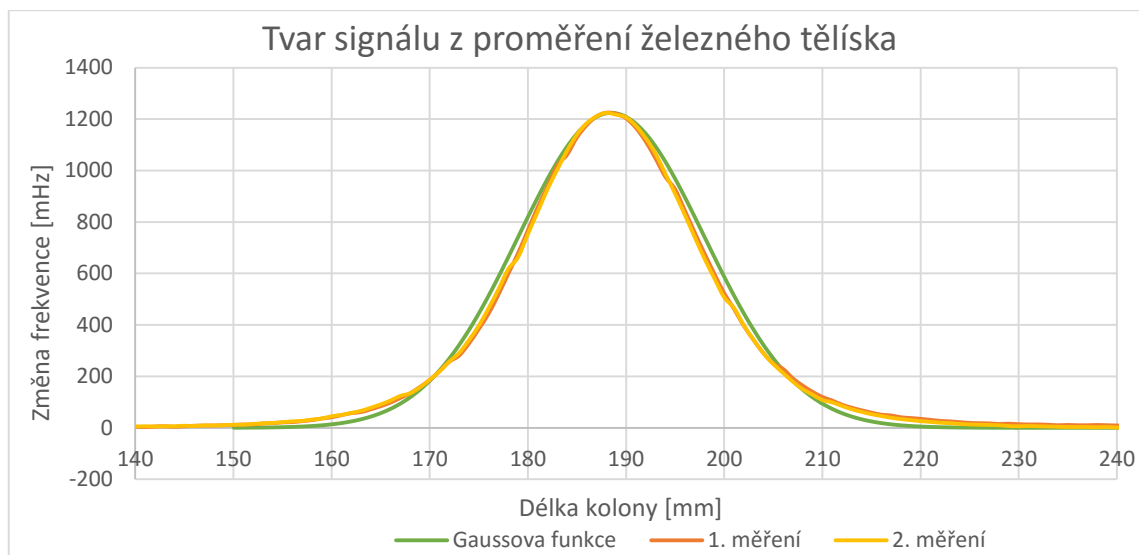
2.2 Kalibrace

Za účelem interpretace měření byl proveden experiment, při kterém se nechalo několikrát proměřit železné tělísko. Výsledkem experimentu je graf s charakteristickou křivkou, který vidíme níže (graf 2). Vzniklá křivka má podobný tvar jako tzn. Gaussova křivka. Gaussova funkce má tvar:

$$f(x) = a \cdot \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma}\right) \quad (12)$$

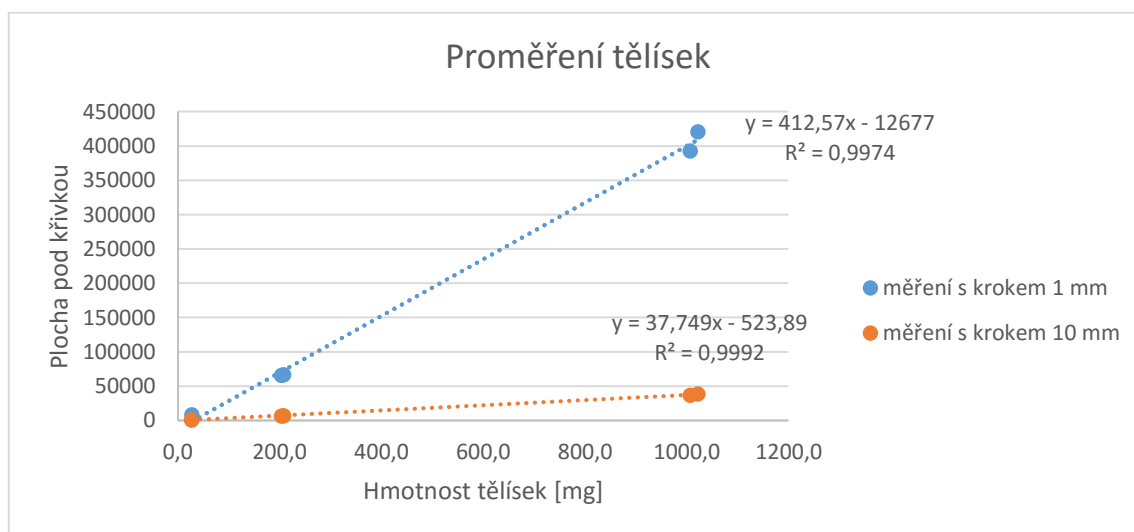
V grafu pro porovnání je sestrojena tato funkce s parametry $a = 1224$, $\mu = 188,5$, $\sigma = 90$ a krokem $\Delta x = 0,3$.

Porovnáním plochy pod křivkou, který vypočítáme integrálem, se známou koncentrací tělíska jsme schopni poté určit z velikosti signálu množství železa v určitých lokalitách kolony provedených měření.



Graf 2: Vzorový signál vzniklý proměření železného tělíska (experiment 14/11/05)

Protože je ale citlivost detektoru závislá na vzdálenosti železa od cívky (i v rovině cívky - u stěn kolony je citlivost vyšší než v ose) není možno kalibraci provést vložením železného tělíska. Proto byla připravena tělíska s homogenně dispergovanými částicemi v celém objemu. Jako kalibrační etalony (tělíska) byly vyrobeny homogenní sádrové odlitky s odlišnou koncentrací železa vždy po dvojicích (viz obr p. 3). Proměření jsme získali závislost plochy pod křivkou na hmotnosti železa v odlitcích (viz graf 3). Dále byl proveden experiment, abychom zjistili, jak se ovlivňují signály z odlitků vzdálených od sebe 4 cm a výsledný signál jsou-li sádrové odlitky v těsné blízkosti (viz graf p. 3a,3b).



Graf 3: Kalibrace pomocí sádrových odlitků s odlišnou koncentrací železa (experiment 16/04/15(18))

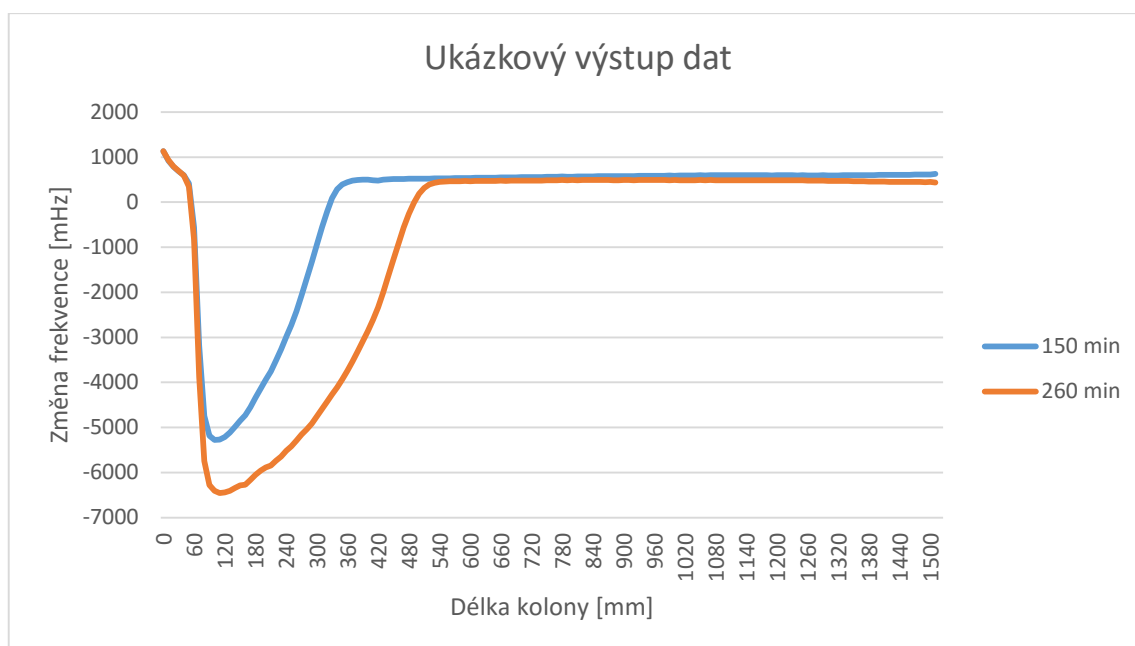
Z hodnot směrnic je vidět, že ačkoliv se krok měření změnil desetkrát, hodnota směrnic tomu přesně neodpovídá, tedy plocha není stejná. K chybě dochází u kroku s 10 mm, kde se přístroj „netrefí“ přímo do středu tělíska a nezaznamená nejvyšší hodnotu signálu. Plocha pod takovou křivkou je pak různá (viz graf 3c).

2.3 Průběh migrace nZVI

Typický průběh migrace v případě použití železa typu Nanofer STAR vidíme na obrázku v příloze (viz obr p. 4a). Stoupající sloupec suspenze vytváří rovnou zónu, která pomalu stoupá nahoru. V případě použití nehomogenní náplně dochází ke vzniku preferenčních cest, kudy železo migruje (viz obr p. 4b). Výsledné množství železa je zde také nerovnoměrně rozložené a maxima signálu kopírují zóny s nejjemnější frakcí. Při použití povrchových modifikátorů (např. Triton) dochází rozmixováním dispergátorem k tvorbě pěny. Tato pěna může být strhávána do kolony a ovlivnit tak průběh migrace. Železo reaguje se vzduchem v bublinkách pěny, oxiduje se, dále se netransportuje a snižuje tím celkovou porozitu zeminy.

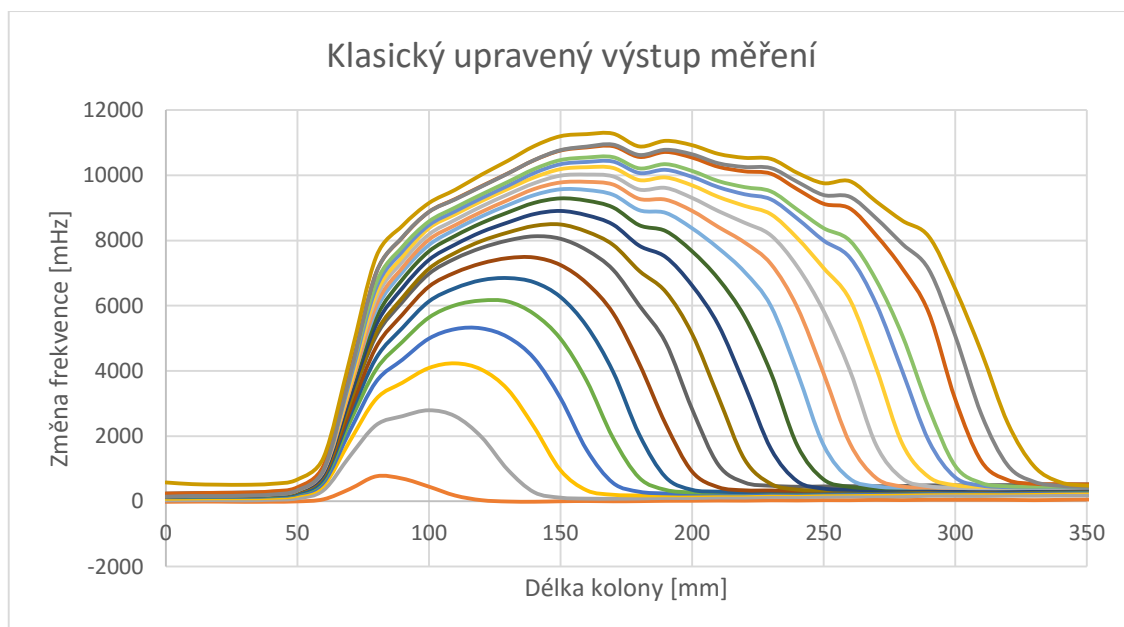
Z jednoho měření získáme data, která jsou uložena programem ZVFE do Excel souboru s formátem csv. Data jsou zapsána do dvou sloupců, kde první sloupec odpovídá souřadnicím měřicího přístroje v milimetrech a druhý sloupec odpovídá relativní frekvenci v milihertzech. Program je dále schopný jednotlivé soubory sloučit do jednoho souboru. Je-li přítomno nulmocné železo v okolí přístroje, klesá signál do záporných hodnot. Hodnoty frekvence jsou dále ovlivněny kolísáním teploty v okolí.

Průběh zvyšování koncentrace železa v objemu kolony (bez použití povrchového modifikátoru) a s ním související nárůst signálu probíhá tak, že nejdříve dojde k prudkému zvyšování ostrého píku, poté růst píku začne zpomalovat (pomalý přechod k saturaci) a dochází k jeho rozšiřování. Graficky znázorněné výstupné hodnoty vidíme níže (viz graf 4).



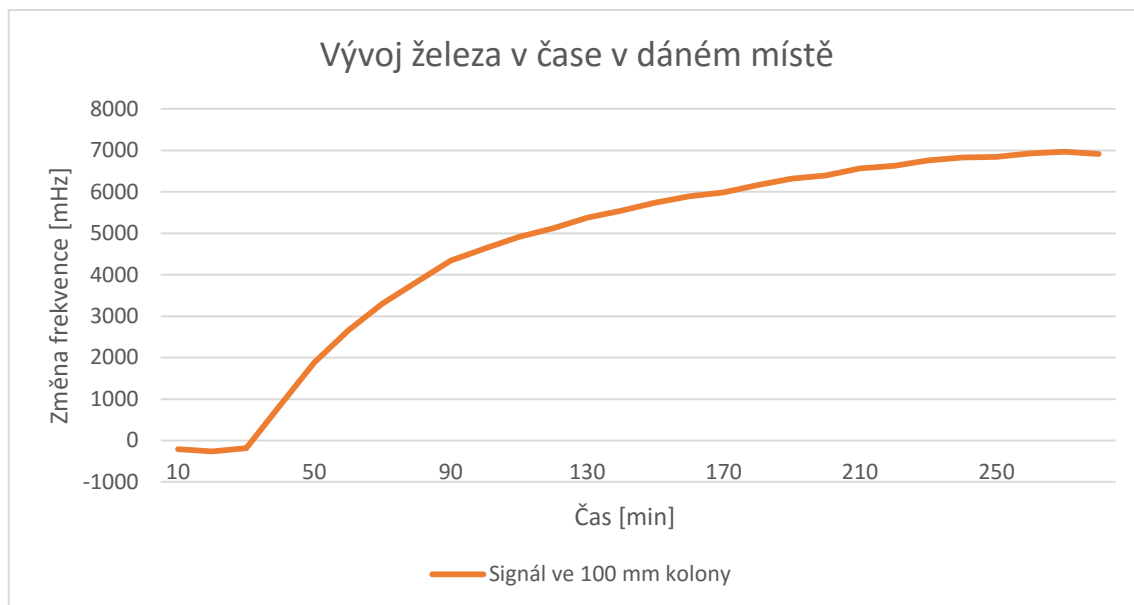
Graf 4: Ukázkový výstup dat (experiment 16/02/25)

Získaná data jsou dále matematicky zpracována (viz graf p. 2). Na vzoru (viz graf 5) vidíme klasický upravený (po odečtení pozadí a přetočení) výstup dat. Horizontální osa značí vertikální souřadnice kolony v milimetrech a vertikální osa značí změnu frekvence v milihertzech. Jednotlivé křivky odpovídají měření po 10 minutách.



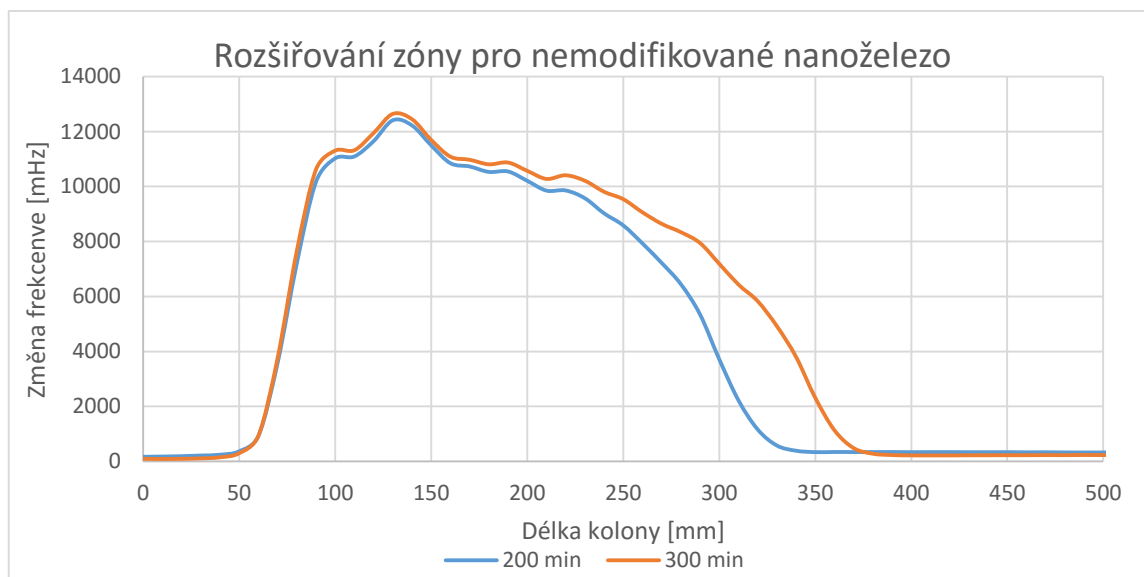
Graf 5: Vzorový graf upravených dat (experiment 16/01/29)

Vybereme-li jednu souřadnici kolony z výsledného měření, vidíme, že v daném úseku v průběhu času dochází postupně k saturaci železa (viz graf 6). Trend této křivky se velmi dobře přibližuje k Langmuirově adsorpční izotermě:



Graf 6: Znázornění saturace železa (experiment 16/02/25) v souřadnicích kolony 100 mm

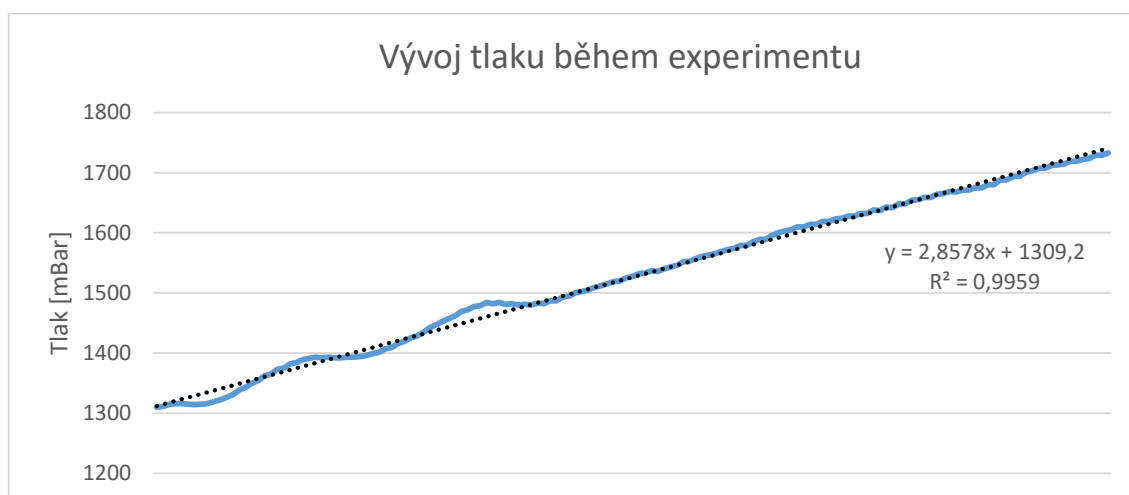
Tato skutečnost je důležitá k pochopení způsobu, jakým se migrace částic dále časově vyvíjí. Na grafu 7 vidíme trend rozšiřování saturační zóny.



Graf 7: Demonstrace rozšiřování zóny zasáklé železem (experimenty 16/01/29 a 16/02/01)

Protože měřicí aparatura je vybavena tlakoměrem, můžeme zaznamenávat průběh tlaku na vstupu do kolony pomocí použitého programu ZVFE. Během

experimentů bylo tohoto využito ke kontrole, zda-li nedošlo k odpojení či prasknutí hadiček vlivem vysokého tlaku. Byla nastavena maximální hodnota tlaku na 2000 mBar a minimální 20-50 mBar. Při vychýlení z těchto limitů dojde k celkovému vypnutí experimentu. Příkladový průběh tlaku v zemině VEGAS při použití standardního železa je znázorněn v grafu 8. Tlak je automaticky měřen v intervalech cca jedné sekundy. Výkyvy tlaku v oblastech kolem 1300-1500 mBar jsou způsobeny ucpáním migračních cest v matici a následnými průrazy.

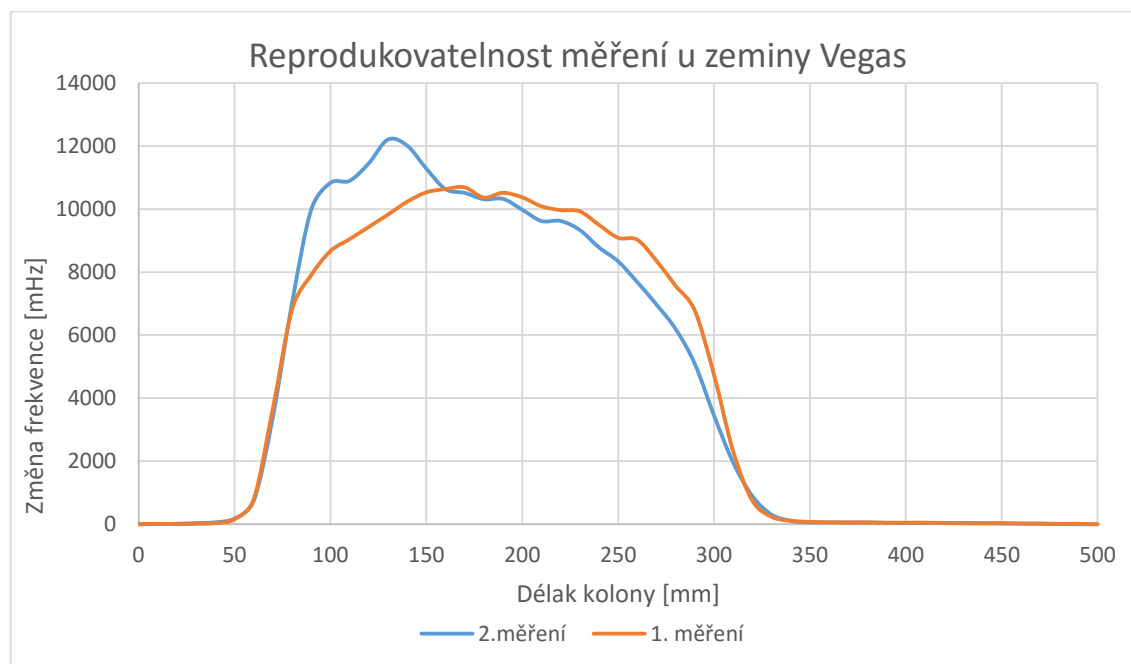


Graf 8: Typ vývoje tlaku během měření (experiment 16/02/17)

Jelikož zemina VEGAS není, jako používaný křemenný písek, propraná, obsahuje jílovité částice. Díky těmto malým částicím je porozita náplně kolony mnohem menší. Tlak, potřebný k ustálenému proudění vody v koloně, je větší než při použití propraného křemenného písku. Při experimentech s použitím zeminy VEGAS je směrnice proležené přímky ($k = 2,86$, viz graf 8) závislosti tlaku na čase (souřadnicích) výrazně větší, avšak při použití vhodných povrchově aktivních látek (např. Ethylenglykol) je růst naopak menší ($k = 0,29$, viz graf p. 4). Porovnáním dvou stejných měření s náplní zeminy VEGAS lze vidět rozdíly, které jsou způsobeny právě nehomogenitou náplně (viz graf 9).

K různě rostoucímu trendu přímky dojdeme změnou ať už rychlosti průtoků, porozitou náplně, použitím modifikátoru či změnou parametrů železa. Vzhledem k tomu, že výsledný průběh tlaku je závislý na mnoha

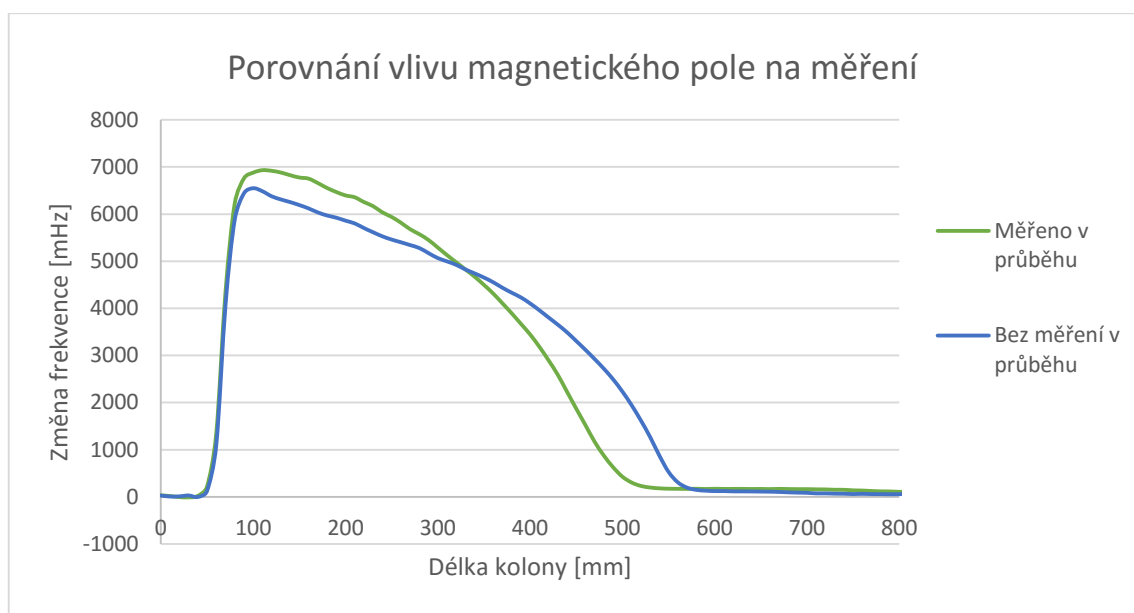
parametrech, nebudou výsledné grafy závislosti tlaku dvou měření nikdy stejné.



Graf 9: Výsledky dvou měření při stejných podmínkách (experiment 16/01/29 a 16/02/01)

2.4 Vliv měření

Zá účelem zjištění vlivu magnetického pole generované cívkou na železo byly provedeny experimenty se stejným časovým intervalem, měřením v průběhu a s proměřením pouze na konci experimentu (viz graf 10). V souvislosti s těmito výsledky je právě volena co nejmenší velikost magnetického pole cívky. S nižší velikostí magnetického pole klesá citlivost měření. Tento jev ovšem neovlivňuje výsledky porovnání, protože všechny výsledky jsou ovlivněny stejně.



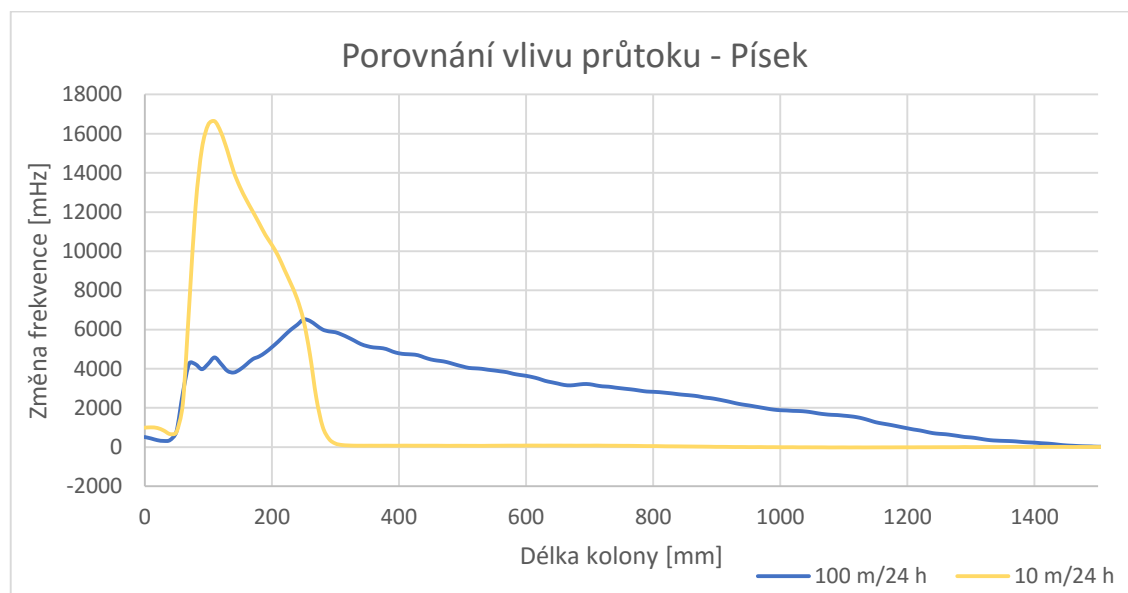
Graf 10: Znáznornění vlivu magnetického pole cívky na schopnost migrace (experiment 16/02/25 a 16/02/26)

2.5 Vliv rychlosti průtoku

Byly provedeny měření (viz graf 11), při kterých jsme porovnávali dva různé (Darcyovské) rychlosti toku suspenze železa. Určení Darcyovské rychlosti jsme provedli z měření rychlosti stoupání vodního sloupce v koloně. Tato rychlost závisí na porositě materiálu náplně kolony. Po přepočítání volíme na peristaltických pumpách žádoucí hodnoty. Použité železo bylo Nanofer STAR a náplň kolony křemenný písek. Při prvním měření byly pumpy nastaveny tak, aby rychlost vodního sloupce (průsaková rychlost) odpovídala hodnotě 100 m / 24 h. V porovnání s druhým měření, kde rychlost vodního sloupce byla desetkrát menší, tedy 10 m / 24 h, vidíme, že vyšší rychlost toku má příznivý vliv na migraci použitého železa. Při malé rychlosti toku suspenze dochází k sorpci částic nanoželeza již v malých vzdálenostech, kde dochází k saturaci a částice dále nemigrují. Při vyšších rychlostech jsou částice vlivem proudu transportovány dále.

Stejného závěru dosáhneme porovnáním experimentů (viz graf p. 5), kde se jako náplň kolony použila zemina VEGAS při stejných ostatních podmínkách.

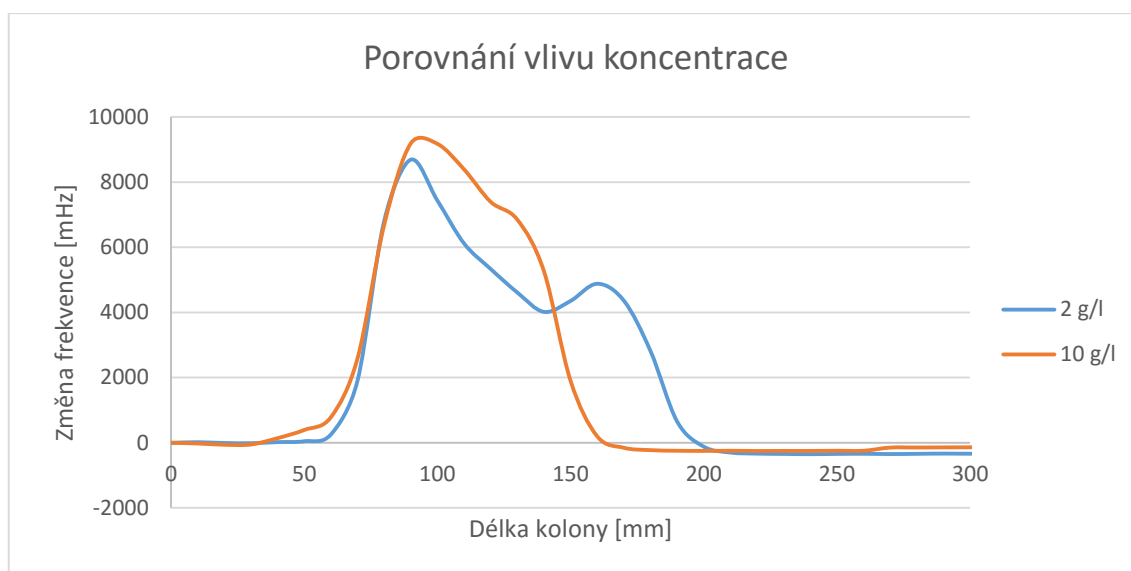
Vzdálenost, do které se železné částice suspenze transportují, je tedy přímo úměrná rychlosti toku aplikační kapaliny.



Graf 11: Porovnání vlivu velikosti průtoku na schopnost migrace částic (experiment 15/05/25 a 15/10/26)

2.6 Porovnání koncentrací nZVI v suspenzi

Další parametr, který má značný vliv na schopnost migrace, je koncentrace železa v suspenzi. Porovnáme-li výsledky měření, kde koncentrace železa Nanofer STAR v suspenzi je 1 % tedy 10 g Fe na litr suspenze, s měřením, kde koncentrace téhož železa je 0,2 % tedy 2 g Fe na litr suspenze (viz graf 12), vidíme, že lepších výsledků dosáhneme při použití vyšší koncentrace. Ve výšce kolem 150-200 mm kolony lze v grafu u koncentrace 2 g/l vidět výraznější nárůst signálu než v okolních oblastech. To značí nehomogenitu náplně, v tomto místě byla frakce jemnější.



Graf 12: Porovnání vlivu koncentrace na migraci částic (experimenty 16/01/13 a 16/01/20)

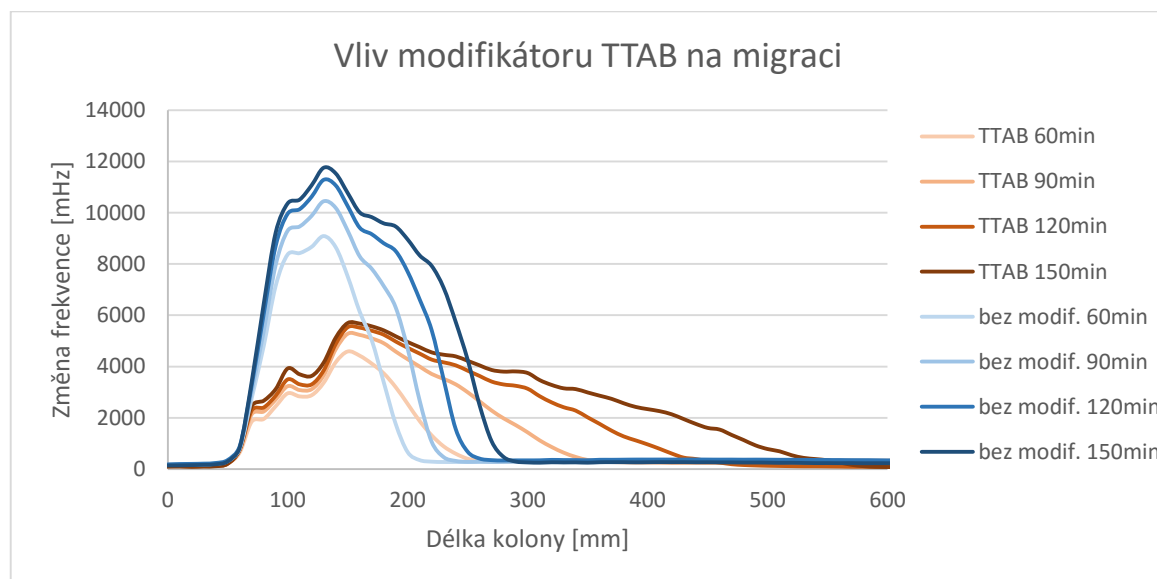
Jelikož porovnání experimentů se stejnou délkou trvání by nemělo význam, byly vybrány výsledky na základě přibližně stejné plochy pod grafem, která odpovídá množství (koncentraci) železa.

2.7 Použití povrchových modifikátorů

Za účelem zjištění vlivu modifikace povrchu na migrační schopnost nanočástic byly provedeny experimenty s několika vybranými látkami. Mezi použité povrchové modifikátory patří TTAB, CMC (karboxymethylcelulóza), SDS, Triton a Ethylenglykol. Množství přidaného povrchového modifikátoru je odvíjeno od jeho kritické micelární koncentrace. Tato veličina udává hodnotu koncentrace, při níž se začínají v roztoku tvořit micely, což jsou shluky molekul tenzidů (povrchově aktivní látky) v kapalném prostředí. Tato hodnota není příliš vysoká, pohybuje se v rozmezí 10^{-5} až 10^{-3} M (SDS 3,5 mmol/l). Hodnoty se liší podle podmínek (teplota, tlak, přítomnost ostatních látek). Množství použitých povrchových modifikátorů jsme volili dvojnásobek jejich kritické micelární koncentrace.

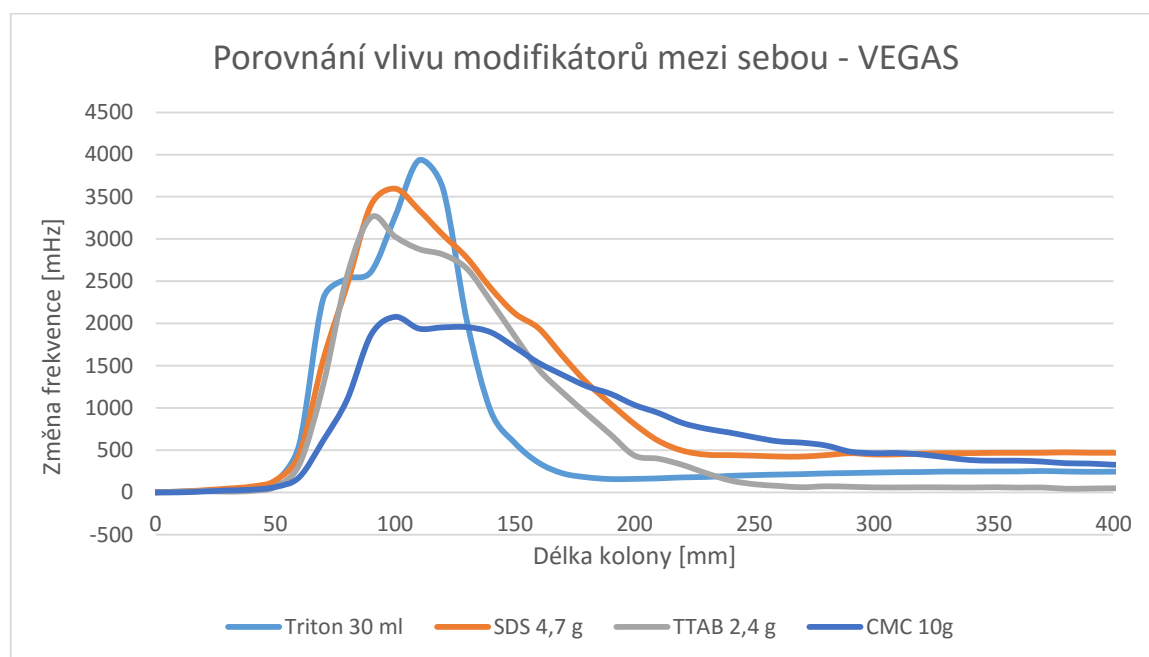
Graf 13 znázorňuje vliv přidání 2,4 g/l modifikátoru TTAB do 1% suspenze Nanofer STAR v porovnání se suspenzí bez modifikátoru. Vidíme, že průběh

se výrazně liší a modifikátor podporuje migraci částic. Částice železa jsou odpuzovány od zrn matrice a k adsorpci dochází dále od začátku kolony.



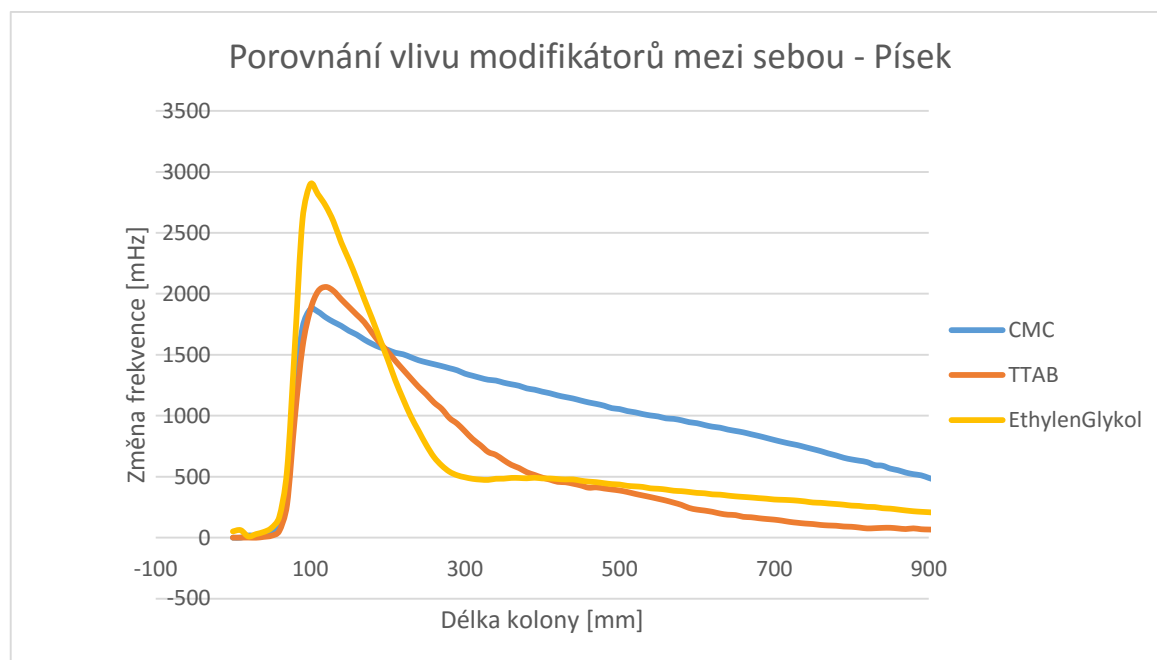
Graf 13: Průběh migrace s použitím a bez použití povrchového modifikátoru TTAB (experiment 16/02/15 a 16/02/01)

Na grafu 14 vidíme porovnání vlivu použitých modifikátorů Triton, SDS, TTAB a CMC. Jako náplň byla použita zemina VEGAS, přičemž nejdelší průběh experimentu bez zvýšení tlaku nad limitu byl zaznamenán u modifikátoru CMC.



Graf 14: Porovnání schopnosti migrace jednotlivých povrchových modifikátorů v zemině VEGAS (experimenty 16/03/14, 16/02/15, 16/02/17, 16/02/18)

Při porovnání migrace s použitím modifikátorů (CMC, TTAB, EthylenGlykol) v křemičitém písku, vychází CMC znovu jako nejlepší volba pro podporu schopnosti migrace modifikací částic nanoželeza (viz graf 15).

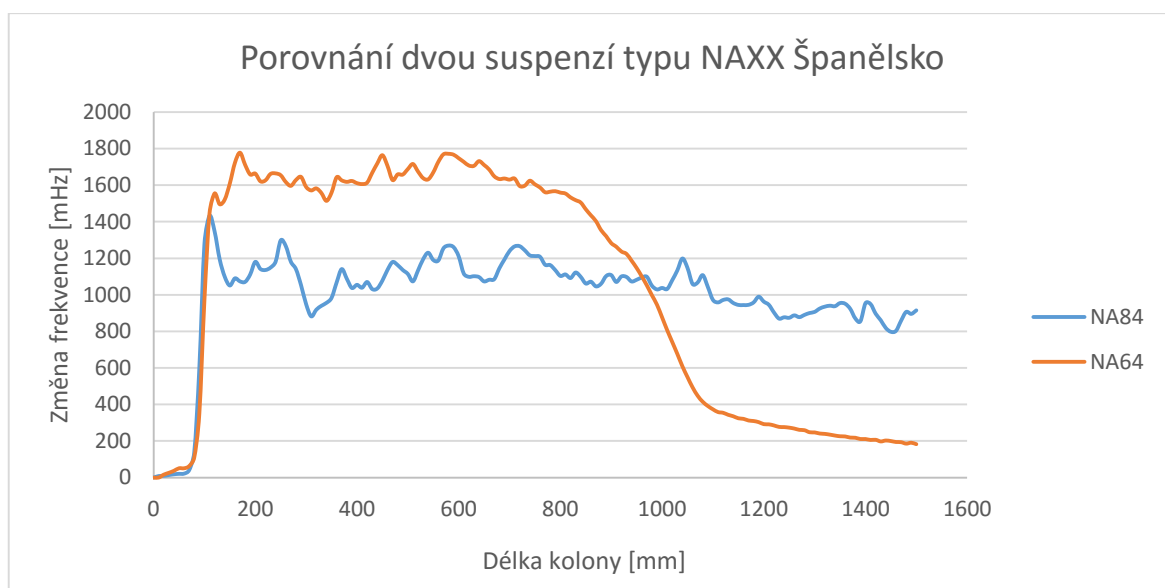


Graf 15: Porovnání schopnosti migrace jednotlivých povrchových modifikátorů v křemičitém písku (experimenty 16/03/10, 16/05/04 a 16/05/05).

2.8 Typy použitých suspenzí

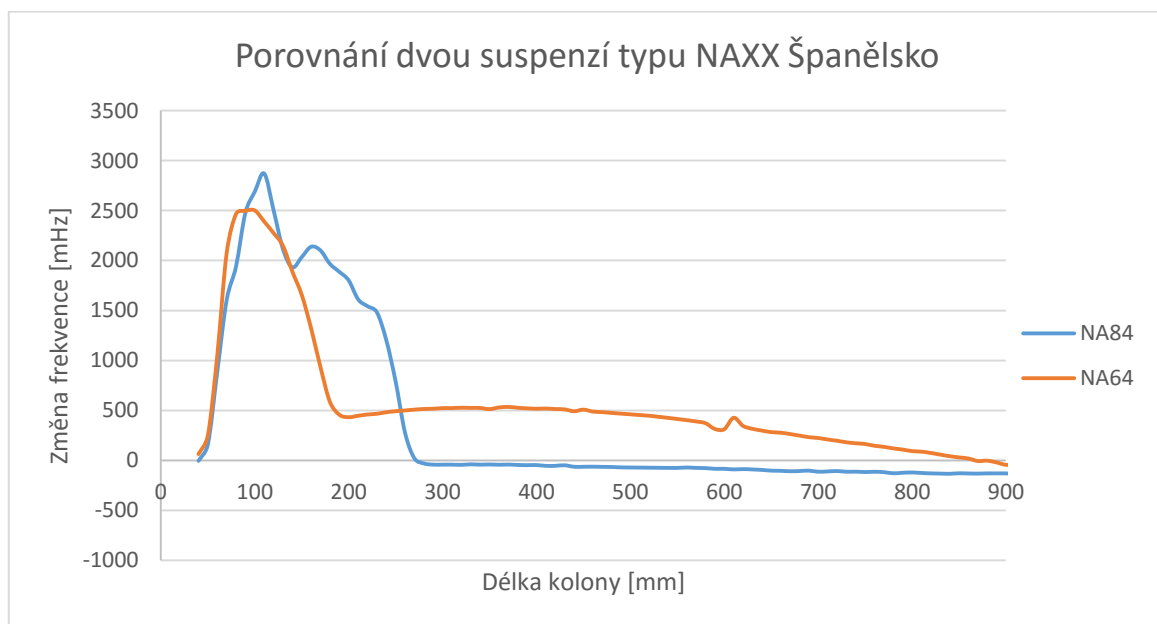
Železa průmyslově vyráběná mají různé parametry, ať už je to vlivem způsobu výroby nebo příměsí atd. Každý typ připraveného železa má jiné migrační schopnosti. Pro příklad byly porovnány železa typu NA64 a NA84 ze Španělska a sulfidicky modifikovaná železa Nanofer 25, Nanofer 25 SS či Nanofer 25 SZ.

Na základě plochy pod křivkou (množství železa) byly porovnány výsledky měření dvou typů suspenze (viz graf 16). Jako náplň byl použit křemičitý písek. Typ NA84 vykazuje lepší výsledky.



Graf 16: Porovnání dvou typů suspenzí (experiment 16/04/19 a 16/04/21)

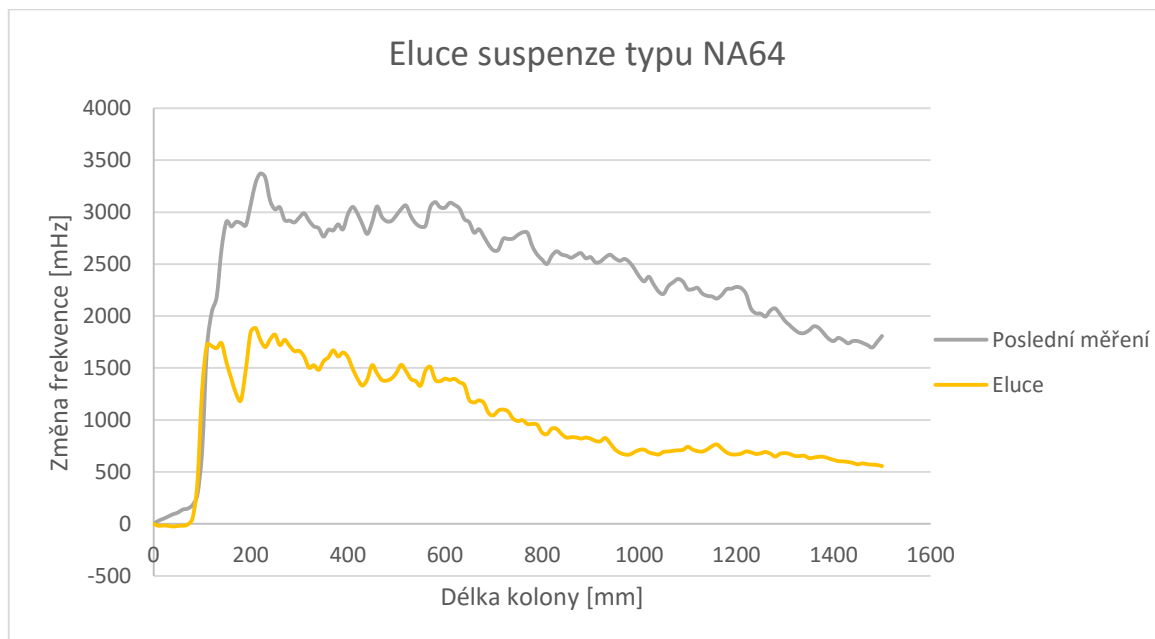
Při zopakování experimentu (graf 17) v zemině VEGAS došlo u typu NA64 k rozdělení fází, kde jedna fáze (pravděpodobně s menší koncentrací železa) migrovala výrazně dál.



Graf 17: Rozdělení fází u grafu (experiment 16/04/20 a 16/04/26)

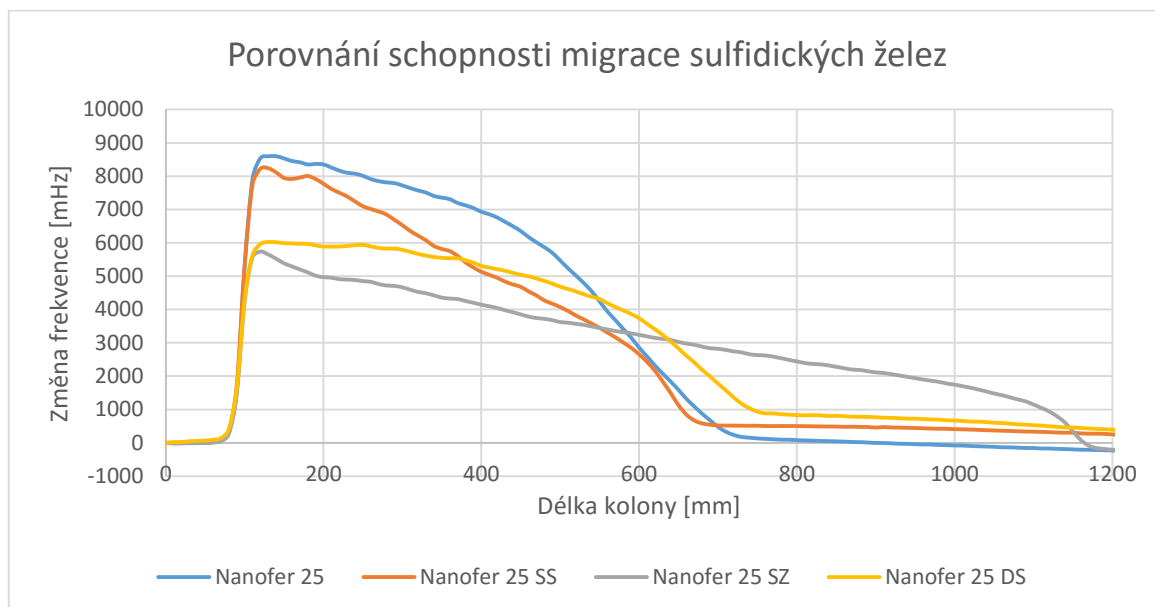
Při pokusu o vymytí nanoželeza typu Nanofer STAR nedošlo k žádným změnám. U povrchově modifikovaného železa typu NA64 bis 2 lze vidět výraznou změnu po cca 17 hodinách (viz graf 18). Tato suspenze se jevila

reaktivnější než klasické suspenze. Oxiduje-li se železo, měřicí přístroj ho již nezaznamená a pokles signálu je tedy nižší.



Graf 18: Eluce suspenze typu NA64 (experiment 16/04/21)

Dále byly porovnány migrační schopnosti sulfidicky modifikovaných typů nanoželeza (viz graf 19). Označení těchto želez je sulfidické železo šarže 712, výroba 5.4 2016. Z těchto suspenzí nejlepší migrační vlastnosti vykazovalo železo s označením Nanofer 25 SZ.



Graf 19: Porovnání schopnosti migrace sulfidicky modifikovaných nanočástic železa (experimenty 16/04/11, 16/04/12, 16/04/13 a 16/04/14)

Označení experimentu	Náplň kolony	Stáří Nanofer STAR nebo typ suspenze	Velikost průtoku [m/24h]	Koncentrace a povrchový modifikátor[g/l]
15/05/25	Písek	Suspenze 48 h	100	10
15/10/26	Písek	Suspenze 48 h	10	10
16/01/13	VEGAS	Suspenze 96 h	10	2
16/01/20	VEGAS	Suspenze 48 h	10	10
16/01/29	VEGAS	Suspenze 48 h	10	10
16/02/01	VEGAS	Suspenze 48 h	100	10
16/02/15	VEGAS	Suspenze 48 h	100	10 + 2,4 g TTAB
16/02/17	VEGAS	Suspenze 48 h	100	10 + 4,7 g TTAB
16/02/18	VEGAS	Suspenze 72 h	100	10 + 30 ml Triton
16/02/25	Písek	Suspenze 48 h	75	10
16/02/26	Písek	Suspenze 48 h	75	10
16/03/10	Písek	Suspenze 48 h	100	10+10g CMC
16/03/14	VEGAS	Suspenze 48 h	100	10+10g CMC
16/04/11	Písek	Nanofer 25	100	10
16/04/12	Písek	Nanofer 25 SS	100	10
16/04/13	Písek	Nanofer 25 SZ	100	10
16/04/14	Písek	Nanofer 25 DS	100	10
16/04/15(18)	Sádrové odlitky s označením 3B (1007 mg), 3A (1022 mg), 2B (208 mg), 2A (204 mg), 1B(27 mg), 1A (27 mg)			

16/04/19	Písek	NA84 Španělsko Bis 2	100	10
16/04/20	VEGAS	NA84 Španělsko Bis 2	100	10
16/04/21	Písek	NA64 Španělsko Bis 2	100	10
16/04/26	VEGAS	NA64 Španělsko Bis 2	100	10
16/05/02	VEGAS	Suspenze 72 h	100	10 + 68 ml EthylenGlykol
16/05/04	Písek	Suspenze 48 h	100	
16/05/05	Písek	Suspenze 48 h	100	

Tabulka 2: Popis podmínek jednotlivých experimentů realizovaných v rámci BP a parametrů použitých typů želez

3. Závěr

V teoretické části této bakalářské práce byla provedena rešerše na téma migrace nulmocných částic železa v porézním prostředí.

V průběhu řešení práce bylo optimalizováno měřicí zařízení, zejména jeho pohonná jednotka.

V praktické části BP byly v rámci výzkumného projektu NanoRem provedeny experimenty za účelem porovnání migračních schopností nanočástic železa při různých podmínkách (koncentrace a typ nanočástic železa, velikost průtoku aplikační kapaliny, použití povrchové modifikátoru).

Byl pozorován pozitivní vliv nižší koncentrace nanočástic na migrační schopnosti. S menší koncentrací je ovšem spotřebováno mnohem více vody a zejména doba potřebná k aplikaci požadovaného množství je také delší.

Dále byl pozorován pozitivní vliv průtoku (resp. průsakové rychlosti) na migraci nanočástic.

Mezi použité povrchové modifikátory, které se porovnali v závislosti na účinku, patří CMC, SDS, Ethylenglykol, TTAB, Triton. V práci jsou z naměřených a upravených dat vytvořeny grafy, které znázorňují jejich účinnost. Z použitých modifikátorů se nejlépe osvědčila CMC (viz graf 13).

Při porovnání kationtových, aniontových a neionogenních povrchově aktivních látek (PAL), byl pozorován vyšší vliv ionogenních PAL ve srovnání s neionogenními. Tento jev lze vysvětlit sjednocením povrchového náboje migrujících nanočástic s nábojem zrn kolektoru a tím k potlačení jejich vzájemné interakce.

Dále byly porovnány typy dodaných suspenzí nanoželeza na schopnost migrace. Zejména v případě železa modifikovaného sulfidickou slupkou byl pozorován významný pozitivní vliv na migrační schopnost nanočástic.

Literatura:

- [1] L. Li, M. Fan, R. C. Brown, J. (Hans) V. Leeuwen, J. Wang, W. Wang, Y. Song, a P. Zhang, „Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, roč. 36, č. 5, s. 405–431, jen 2006.
- [2] D. L. Huber, „Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles", *Small*, roč. 1, č. 5, s. 482–501, Květen 2005.
- [3] Adams A., *Transport of Nanoscale Zero Valent Iron Using Electrokinetic Phenomena. Dissertation thesis*. AUS: University of Western Australia, 2006.
- [4] „Application of zero-valent iron nanoparticles in environmental remediation - YouTube". [Online]. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=yDL-jt3ZLnI>. [Viděno: 07-pro-2015].
- [5] M. Černík, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, a Technická univerzita v Liberci, *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010.
- [6] „In-situ redukční technologie sanace podzemních vod s využitím nanočástic Fe(0)". [Online]. Dostupné z: <http://www.nanoiron.cz/cs/sanace-podzemnich-vod>. [Viděno: 11-dub-2016].
- [7] Jaroslav Nosek a Miroslav Černík, *Laboratorní výzkum a modelování transportních vlastností nanoželeza*. Brno: Tribun EU, 2011.
- [8] „Method and apparatus for producing nanoparticles at a high rate", 28-zář-1999.
- [9] W.-X. Zhang, U. Lehigh, a W.-X. Zhang, *Dispersed zero-valent iron colloids*. 2005.
- [10] R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajendran, a N. Kannan, „Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles", *Dig J Nanomater Biostruct*, roč. 6, s. 1771–1776, 2011.
- [11] „Některé poznatky z charakterizace nano železa. Marek Šváb Tereza Nováková Martina Müllerová Jan Šubrt Karel Závěta Eva Gregorová". [Online]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/5657373-Nektere-poznatky-z-charakterizace-nano-zeleza-marek-svab-tereza-novakova-martina-mullerova-jan-subrt-karel-zaveta-eva-gregorova.html>. [Viděno: 17-bře-2016].
- [12] „Povrchová analýza", *Blog a web o chemii, elektronice a programování*, 20-kvě-2013. .
- [13] J. T. Nurmi, P. G. Tratnyek, V. Sarathy, D. R. Baer, J. E. Amonette, K. Pecher, C. Wang, J. C. Linehan, D. W. Matson, R. L. Penn, a M. D. Driessen, „Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics", *Environ. Sci. Technol.*, roč. 39, č. 5, s. 1221–1230, Březen 2005.
- [14] C. M. Kocur, D. M. O'Carroll, a B. E. Sleep, „Impact of nZVI stability on mobility in porous media", *J. Contam. Hydrol.*, roč. 145, s. 17–25, úno. 2013.

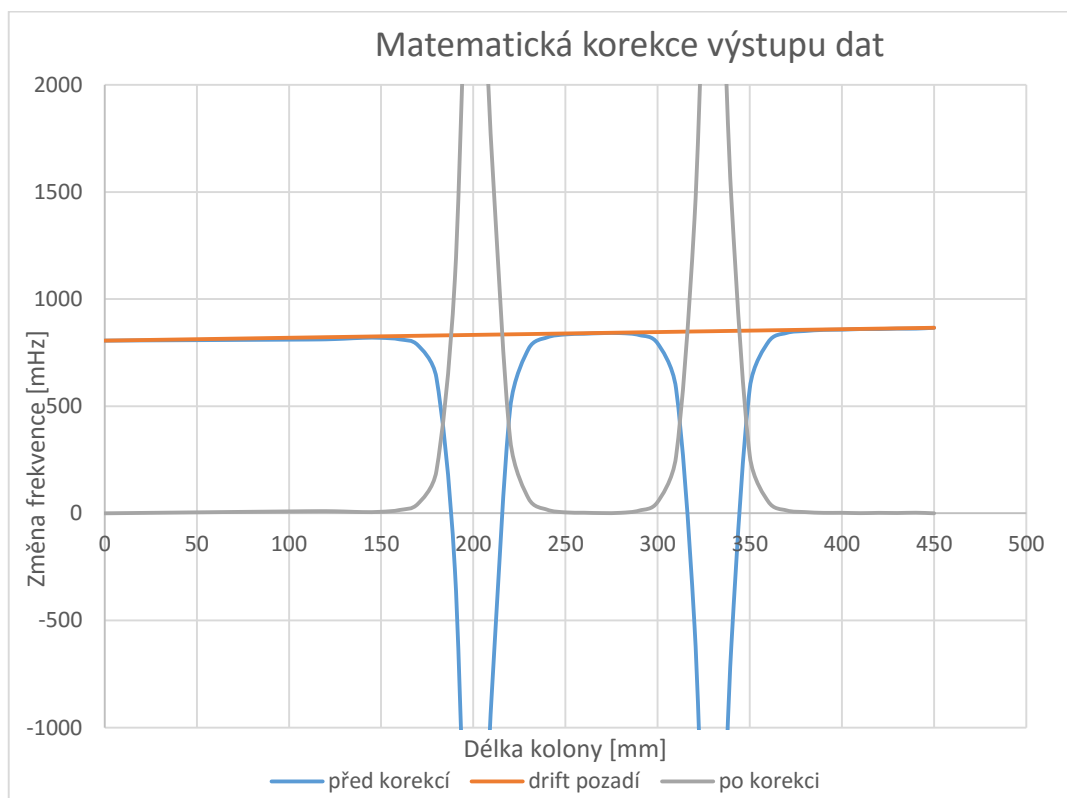
- [15] J. Y. Gui, *Method for destruction of chlorinated hydrocarbons*. Google Patents, 1996.
- [16] M. D. Haw, „Colloidal suspensions, Brownian motion, molecular reality: a short history", *J. Phys. Condens. Matter*, roč. 14, č. 33, s. 7769, 2002.
- [17] J. C. Chen a A. S. Kim, „Brownian Dynamics, Molecular Dynamics, and Monte Carlo modeling of colloidal systems", *Adv. Colloid Interface Sci.*, roč. 112, č. 1–3, s. 159–173, Prosinec 2004.
- [18] W. Zhang, „Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview", *J. Nanoparticle Res.*, roč. 5, č. 3–4, s. 323–332, srp. 2003.
- [19] S. R. Kanel, D. Nepal, B. Manning, a H. Choi, „Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation", *J. Nanoparticle Res.*, roč. 9, č. 5, s. 725–735, říj. 2007.
- [20] S. M. Ponder, J. G. Darab, a T. E. Mallouk, „Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron", *Environ. Sci. Technol.*, roč. 34, č. 12, s. 2564–2569, erven 2000.
- [21] G. V. Lowry a K. M. Johnson, „Congener-Specific Dechlorination of Dissolved PCBs by Microscale and Nanoscale Zerovalent Iron in a Water/Methanol Solution", *Environ. Sci. Technol.*, roč. 38, č. 19, s. 5208–5216, jen 2004.
- [22] S. Choe, Y.-Y. Chang, K.-Y. Hwang, a J. Khim, „Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron", *Chemosphere*, roč. 41, č. 8, s. 1307–1311, jen 2000.
- [23] S. H. Joo, A. J. Feitz, a T. D. Waite, „Oxidative Degradation of the Carbothioate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron", *Environ. Sci. Technol.*, roč. 38, č. 7, s. 2242–2247, Duben 2004.
- [24] L. Cuny, M. P. Herrling, G. Guthausen, H. Horn, a M. Delay, „Magnetic resonance imaging reveals detailed spatial and temporal distribution of iron-based nanoparticles transported through water-saturated porous media", *J. Contam. Hydrol.*, roč. 182, s. 51–62, Listopad 2015.
- [25] R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. London ; New York: Academic Press, 1981.
- [26] N. Saleh, H.-J. Kim, T. Phenrat, K. Matyjaszewski, R. D. Tilton, a G. V. Lowry, „Ionic Strength and Composition Affect the Mobility of Surface-Modified Fe₀ Nanoparticles in Water-Saturated Sand Columns", *Environ. Sci. Technol.*, roč. 42, č. 9, s. 3349–3355, Květen 2008.
- [27] T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, R. D. Tilton, a G. V. Lowry, „Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions", *Environ. Sci. Technol.*, roč. 41, č. 1, s. 284–290, Leden 2007.
- [28] Y. Su, Y.-S. Zhao, L.-L. Li, a C.-Y. Qin, „Enhanced Delivery of Nanoscale Zero-Valent Iron in Porous Media by Sodium Dodecyl Sulfate Solution and Foam", *Environ. Eng. Sci.*, roč. 32, č. 8, s. 684–693, Květen 2015.
- [29] T. Raychoudhury, N. Tufenkji, a S. Ghoshal, „Aggregation and deposition kinetics of carboxymethyl cellulose-modified zero-valent iron nanoparticles in porous media", *Water Res.*, roč. 46, č. 6, s. 1735–1744, Duben 2012.
- [30] M. Hokr, „Transportní procesy", *Učební Text Tech. Univerzita V Lib.*, 2005.

- [31] A. Abdel-Salam a C. V. Chrysikopoulos, „Analytical solutions for one-dimensional colloid transport in saturated fractures“, *Adv. Water Resour.*, roč. 17, č. 5, s. 283–296, 1994.
- [32] S. R. Kanel, R. R. Goswami, T. P. Clement, M. O. Barnett, a D. Zhao, „Two Dimensional Transport Characteristics of Surface Stabilized Zero-valent Iron Nanoparticles in Porous Media“, *Environ. Sci. Technol.*, roč. 42, č. 3, s. 896–900, nor 2008.
- [33] Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi, O. Halousková, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky a mezioborových inženýrských studií, a Vodní zdroje Ekomonitor (firma), Ed., *Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi: 8.-9. října 2008, hotel Jehla, Žďár nad Sázavou*. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, 2008.

Přílohy:



Obrázek p. 1 : Fotka ukazující hrubou frakci se solí zabraňující ucpání kanálku kolony



Graf p. 1: Grafické znázornění matematické korekce hrubých dat získaných z měření



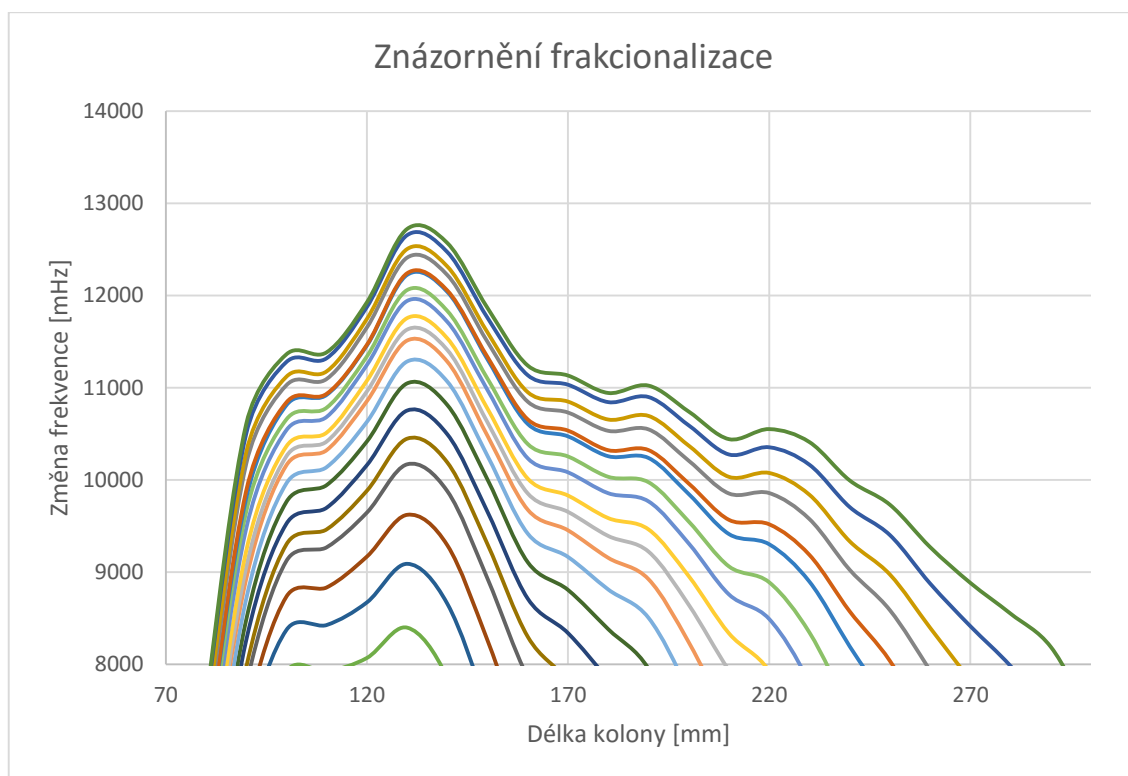
Obrázek p. 2a,2b: Žlutá barva roztoku dokazuje přítomnost železitých iontů, dochází tedy k oxidaci nZVI



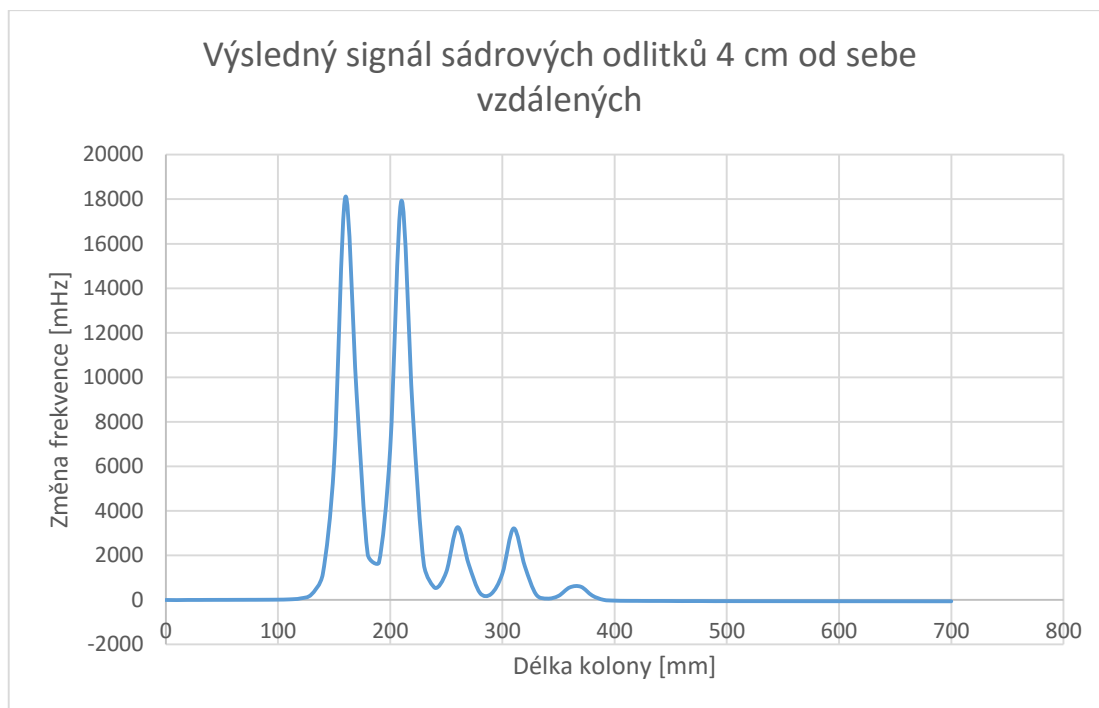
Obrázek p. 3: Sádrové odlitky použité pro kalibraci měření



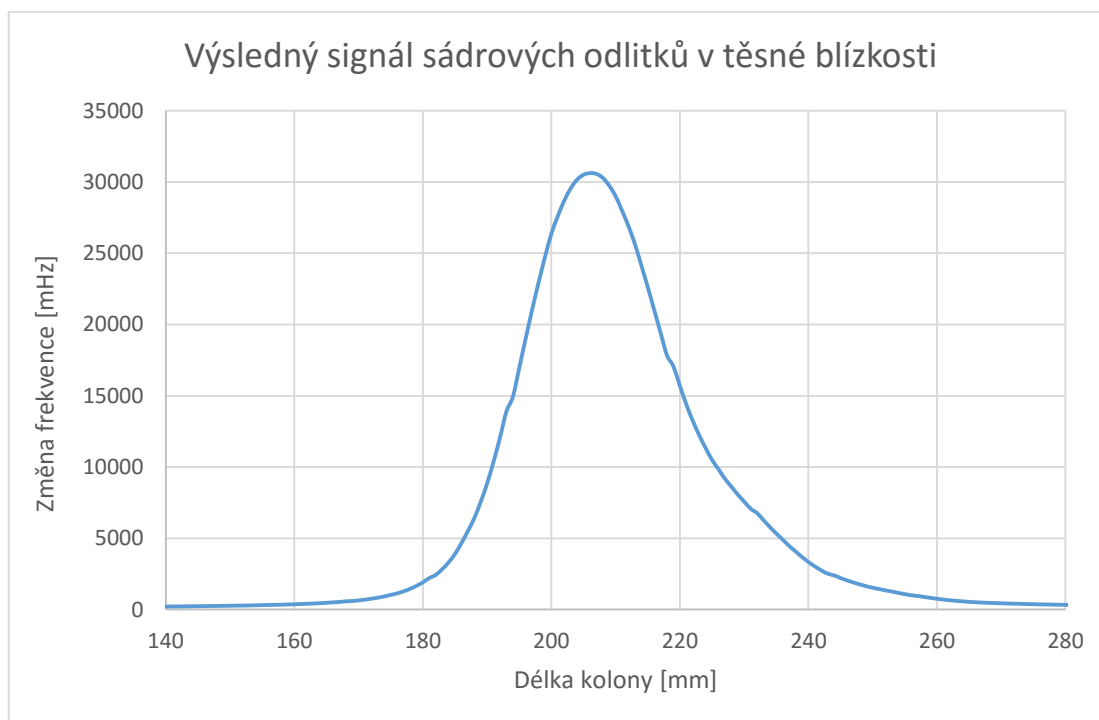
Obrázek p. 4a, 4b: Znázornění zón vznikajících při zásaku suspenze



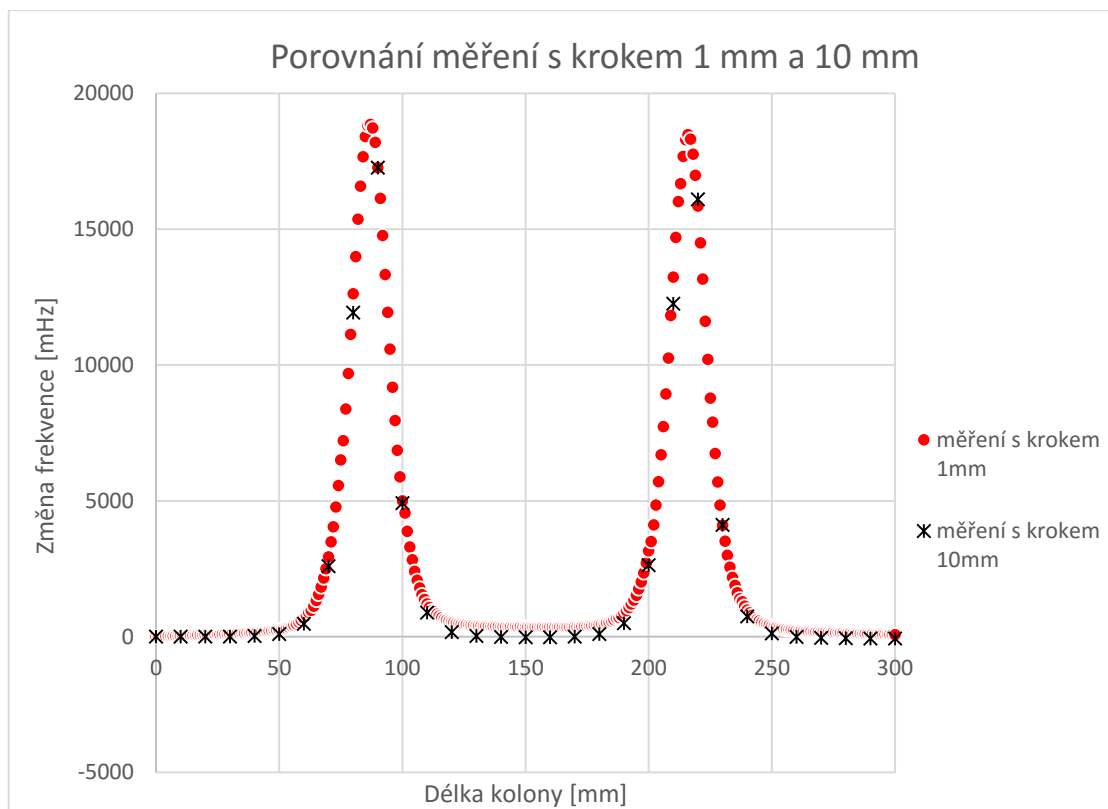
Graf p. 2: Znázornění frakcionalizace v nehomogenní náplni zemině VEGAS (experiment 16/02/01)



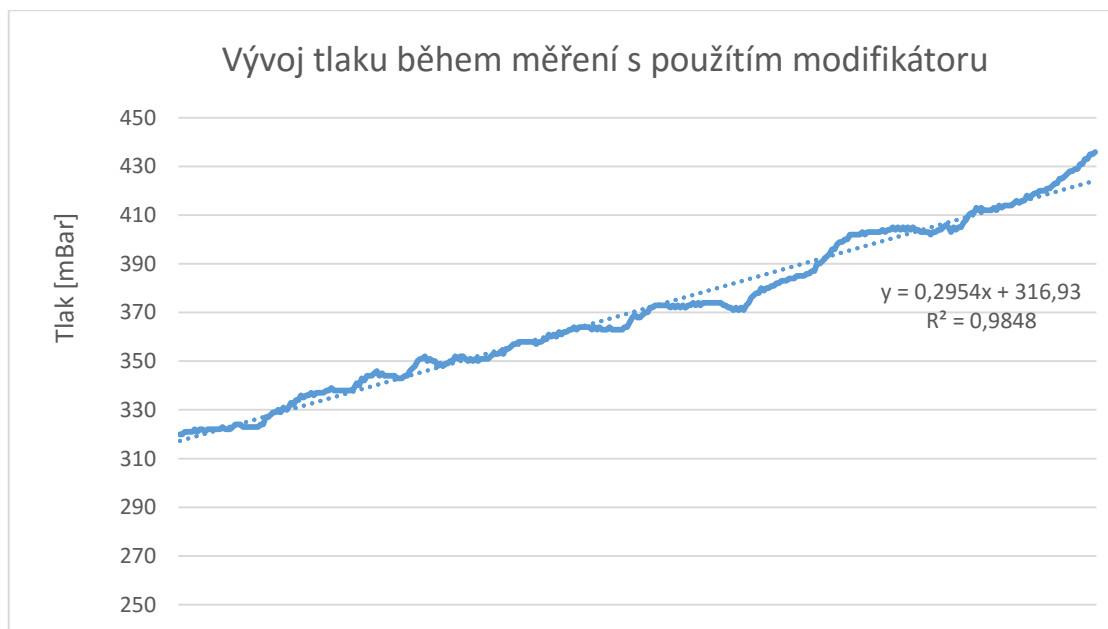
Graf p. 3a: Ovlivnění signálu sádrových odlitků 4 cm od sebe vzdálených až na 1A1B, které, jak je z grafu vidět, jsou v těsné blízkosti (experiment 16/04/15(18))



Graf p. 3b: Výsledný signál získaný z proměření sádrových odlitků o různé koncentraci v těsné blízkosti. Sádrové odlitky byly v pořadí 3B3A2B2A1B1A (experiment 16/04/15(18)).



Graf p. 3c: Porovnání měření s krokem 1 mm a 10 mm. Plochy pod grafem by měly být ve stejném vztahu jako krok měření, v tomto případě desetinásobek. Plocha u měření 1 mm krokem je 822515, u měření 10 mm krokem je 74461. Vysvětlení viz experimentální část str. 31 (experiment 16/04/15(18))



Graf p. 4: Průběh vývoje tlaku s použitím povrchového modifikátoru (experiment 16/05/02)



Graf p. 5: Porovnání vlivu průtoku aplikační kapaliny v náplni VEGAS (experimenty 16/01/20 a 16/01/29)